

Entwicklung von heterogenen Katalysatoren
zur selektiven Direktoxidation von L-Sorbose

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig
zur Erlangung des Grades einer
Doktorin der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
genehmigte
D i s s e r t a t i o n

von Elena Grünewald
aus Goncary / Weißrussland

1. Referent: Professor Dr. Klaus-Dieter Vorlop
2. Referent: apl. Professor Dr. Siegmund Lang
eingereicht am: 31.08.2011
mündliche Prüfung (Disputation) am: 03.02.2012

Druckjahr 2012

Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen

Grünewald, E., Prüße, U., Vorlop, K.-D. Analytical challenges in direct oxidation of L-sorbose. *Catalysis Today*, In Press (2011).

Tagungsbeiträge

Grünewald, E., Prüße, U., Vorlop, K.-D.: Analytical challenges in direct oxidation of L-sorbose. (Poster) 9th Congress on Catalysis Applied to Fine Chemicals, Zaragoza (2010).

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1	Einleitung
2	Aufgabenstellung
3	Theoretische Grundlagen
3.1	<i>Vitamin C: Bedeutung und Eigenschaften</i>
3.2	<i>Verfahren zur Herstellung von Vitamin C</i>
3.2.1	Der Reichstein-Grüssner-Prozess
3.2.2	Alternative Verfahren
3.3	<i>Heterogene Katalyse</i>
3.3.1	Edelmetallträgerkatalysatoren
3.3.1.1	<i>Herstellung von Edelmetallträgerkatalysatoren</i>
3.3.2	Bimetallkatalysatoren
3.3.2.1	<i>Herstellung von Bimetallkatalysatoren</i>
3.3.3	Ursachen der Deaktivierung von heterogenen Katalysatoren
3.4	<i>Selektivoxidation von Alkoholen und Kohlenhydraten an Edelmetallkatalysatoren</i>
3.4.1	Reaktivität von Kohlenhydraten in edelmetallkatalysierten Oxidationen
3.4.1.1	<i>Edelmetallkatalysierte Oxidation von L-Sorbose</i>
4	Experimentelles
4.1	<i>Katalysatorträger</i>
4.1.1	Bestimmung des Ladungsnullpunktes von Ceroxid
4.2	<i>Katalysatorpräparation</i>
4.2.1	IW-Methode (<i>Incipient Wetness</i>)
4.2.2	NIMP-Methode (Nassimprägnierung)
4.2.3	Herstellung eines Platin-HPS-Katalysators nach Sulman et al.
4.3	<i>Oxidation der L-Sorbose</i>
4.3.1	Oxidation der L-Sorbose unter Atmosphärendruck
4.3.2	Oxidation der L-Sorbose unter erhöhtem Druck
4.3.3	Aktivierung des Referenzkatalysators Escat 24

4.3.4	Untersuchung der Katalysatorlangzeitstabilität	39
4.4	Stabilität von L-Sorbose und 2-Keto-L-gulonsäure unter Reaktionsbedingungen	40
4.5	Analytik	40
4.5.1	HPLC	40
4.5.1.1	HPLC-Methode nach Baiker et al.	42
4.5.2	ICP-OES	43
4.5.3	TEM	44
4.6	Ermittlung von Umsatz, Selektivität und Aktivität	44
5	Ergebnisse und Diskussion	47
5.1	Überprüfung und Optimierung der HPLC-Analytik	49
5.2	Vergleich der Ergebnisse der Oxidation von L-Sorbose mit Literaturdaten	51
5.3	Katalysatorzusammensetzung	55
5.3.1	Gold-, Platin- und bimetallische AuPt-Katalysatoren mit variierendem Mengenverhältnis der beiden Edelmetalle	55
5.3.1.1	Katalysator 1 % AuPt-Al ₂ O ₃ -NIMP	56
5.3.1.2	Katalysator 1 % AuPt-Al ₂ O ₃ -IW	59
5.3.1.3	Katalysator 5 % AuPt-Al ₂ O ₃ -NIMP	60
5.3.1.4	Katalysator 5 % AuPt-CeO ₂ -NIMP 20 min 80 °C pH 3,8	61
5.3.1.5	Katalysator 5 % AuPt-CeO ₂ -NIMP 45 min 80 °C Citrat 5 min / 5 NaBH ₄	62
5.3.1.6	Zusammenfassung	63
5.3.2	Gesamtedelmetallgehalt der Katalysatoren	64
5.3.2.1	Katalysator AuPt-50:50-Al ₂ O ₃ -NIMP	64
5.3.2.2	Katalysator AuPt-50:50-Al ₂ O ₃ -IW	66
5.3.2.3	Katalysator AuPt-50:50-CeO ₂ -NIMP 45 min 80 °C	67
5.3.2.4	Zusammenfassung	68
5.3.3	Katalysatorträger	68
5.3.3.1	Verwendung von verschiedenen Aluminiumoxidpulverträgern zur Katalysatorherstellung	68
5.3.3.2	Verwendung von anderen anorganischen Pulverträgern zur Katalysatorherstellung	70
5.3.4	Zusammenfassung	71
5.4	Katalysatorpräparation	72
5.4.1	Vergleich der Katalysatorpräparationsmethoden: NIMP vs. IW	72

5.4.2	Variation der Bedingungen der Katalysatorpräparation nach der NIMP-Methode	74
5.4.2.1	<i>Einfluss der Imprägnierdauer</i>	75
5.4.2.2	<i>Einfluss der Temperatur</i>	78
5.4.2.3	<i>Einfluss des pH-Wertes</i>	80
5.4.2.3.A	<i>Ladungsnullpunkt von Ceroxid</i>	80
5.4.2.3.B	<i>Eigenschaften von Katalysatoren und Adsorption von Gold- und Platin-komplexen auf CeO₂-Träger in Abhängigkeit vom pH-Wert während der Imprägnierung</i>	82
5.4.2.3.C	<i>Zusammenfassung</i>	90
5.4.2.4	<i>Reduktion</i>	91
5.4.2.4.A	<i>Variation der NaBH₄-Menge</i>	93
5.4.2.4.B	<i>Verwendung von anderen Reduktionsmitteln als Natriumborhydrid</i>	94
5.4.2.4.C	<i>Reduktion mit Citrat / NaBH₄</i>	95
5.4.3	<i>Zusammenfassung</i>	98
5.5	Reaktionsbedingungen	99
5.5.1	Stabilität von L-Sorbose und 2-Keto-L-gulonsäure	100
5.5.2	Variation des pH-Wertes	103
5.5.3	Variation der Temperatur	106
5.5.3.1	<i>Variation der Temperatur bei pH 7, 8 und 9 und einer Edelmetallkonzentration von 0,4 g·l⁻¹</i>	106
5.5.3.2	<i>Variation der Temperatur bei pH 7, 8 und 9 und einer Edelmetallkonzentration von 0,1 g·l⁻¹</i>	109
5.5.3.3	<i>Zusammenfassung</i>	112
5.5.4	Variation der Konzentration von L-Sorbose und des Mengenverhältnisses zwischen Sorbose und Katalysator	112
5.5.4.1	<i>Variation der Anfangskonzentration von L-Sorbose, Katalysator 1 % AuPt-50:50-Al₂O₃-NIMP</i>	113
5.5.4.2	<i>Variation des Mengenverhältnisses zwischen L-Sorbose und Katalysator 5 % AuPt-50:50-Al₂O₃-NIMP 45 min 80 °C</i>	114
5.5.4.3	<i>Einsatz von hohen Sorboseanfangskonzentrationen unter Verwendung des Katalysators 5 % AuPt-50:50-CeO₂-NIMP 45 min 80 °C Citrat 5 min / 5 NaBH₄</i>	117
5.5.4.4	<i>Zusammenfassung</i>	118
5.5.5	Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel	118
5.5.5.1	<i>Variation des Au:Pt-Verhältnisses der Katalysatoren 1 % AuPt-Al₂O₃-NIMP und IW unter Verwendung von H₂O₂ als Oxidationsmittel</i>	119
5.5.5.2	<i>Variation des pH-Wertes während der Reaktion unter Verwendung des Katalysators 1 % AuPt-50:50-Al₂O₃-NIMP und H₂O₂ als Oxidationsmittel</i>	121

5.5.5.3	<i>Variation der Sorboseanfangskonzentration unter Verwendung des Katalysators 1 % AuPt-50:50-Al₂O₃-NIMP und H₂O₂ als Oxidationsmittel</i>	121
5.5.5.4	<i>Variation der Dosierate von H₂O₂ unter Verwendung des Katalysators 1 % AuPt-50:50-Al₂O₃-NIMP</i>	123
5.5.5.5	<i>Zusammenfassung</i>	124
5.5.6	Variation des Sauerstoffpartialdrucks	124
5.5.7	Zusammenfassung (Kapitel 5.5)	129
5.6	<i>Katalysatorlangzeitstabilität</i>	130
6	Zusammenfassung	136
7	Ausblick	141
8	Literatur	143
9	Anhang	161
9.1	<i>Abkürzungen, Symbole und Einheiten</i>	161
9.2	<i>Verwendete Geräte und Chemikalien</i>	163
	<i>Danksagung</i>	166

1. Einleitung

Die chemische Industrie muss sich heute einer Vielzahl von Herausforderungen stellen. Neben „klassischen“ Anforderungen wie Wirtschaftlichkeit und Konkurrenzfähigkeit muss sie einer Anzahl von neuen Ansprüchen gerecht werden. Zu diesen zählen beispielsweise eine erhöhte Flexibilität, die ein schnelles Reagieren auf die wechselnden Marktanforderungen erlaubt, und gleichzeitig eine vorausschauende Planung, die verschiedene Aspekte der gesellschaftlichen, ökonomischen, ökologischen und wissenschaftlich-technologischen Entwicklung berücksichtigt.

Zu den mittel- und langfristig zu lösenden Aufgaben gehören zum Beispiel Anpassung an eine sich verändernde Rohstoffbasis aufgrund zunehmender Knappheit fossiler Rohstoffe und Deckung des wachsenden Energiebedarfs ^[1]. Das Konzept der Nachhaltigkeit gewinnt dabei immer mehr an Aktualität ^[2]. Es gibt eine Reihe von konkreten Zielen und Maßnahmen, die zur Lösung der oben genannten Aufgaben beitragen können ^[1;3]. Einige davon sind:

- Verwendung von nachwachsenden Rohstoffen als Alternative zu petrochemischen industriellen Ausgangsmaterialien
- Bessere Ausnutzung fossiler Ressourcen
- Reduktion des Chemikalieneinsatzes und Verwendung von umweltfreundlichen Reagenzien und Lösemitteln
- Vermeidung von Abfall, vor allem durch hohe Selektivität der Bildung der gewünschten Reaktionsprodukte
- Verbesserung der Energieeffizienz chemischer Prozesse
- Zunehmende Anwendung der Katalyse für höhere Energie- und Ressourceneffizienz
- Optimierung bestehender technischer Prozesse neben der Entwicklung neuer Produktionswege

Auch ein laufender industrieller Prozess kann also weiterentwickelt und optimiert werden und dadurch an die sich verändernden Gegebenheiten angepasst werden.

Ein Beispiel dafür ist die industrielle Produktion von Vitamin C. Bereits in den 1930er Jahren wurde von T. Reichstein und A. Grüssner ein Syntheseweg zur Herstellung von Vitamin C entwickelt, der in mehreren chemischen und biotechnologischen Schritten ausgehend von D-Glucose erfolgt ^[4]. Dieser Prozess wurde bald nach seiner Entdeckung in die Praxis umgesetzt und wird auch heute noch in modifizierter Form großtechnisch angewendet.

Die einzelnen Synthesestufen wurden im Laufe der Jahrzehnte seit der Erfindung immer weiter perfektioniert, so dass das heutige Verfahren mit dem vor einigen Jahren neu entwickelten Prozess erfolgreich konkurrieren kann.

Das Interesse der Industrie an einer ständigen Verbesserung ist allein an der enormen Anzahl von Patenten zu sehen, die sich mit verschiedenen Aspekten aller einzelnen Stufen der Synthese von Vitamin C nach dem Reichstein-Grüssner-Verfahren befassen. Abgesehen von der Weiterentwicklung des Reichstein-Grüssner-Prozesses wurden auch viele Anstrengungen unternommen, um einen alternativen Produktionsweg zu entwickeln, wobei mehrere potenzielle Richtungen gleichzeitig verfolgt wurden. Vor vergleichsweise kurzer Zeit konnte sich ein neues biotechnologisches Verfahren zur Vitamin-C-Produktion auch in der Praxis durchsetzen und wird momentan neben dem Reichstein-Grüssner-Verfahren industriell angewendet.

Das bedeutet aber nicht, dass die Forschung auf dem Gebiet der Vitamin-C-Synthese dadurch zum Stillstand gekommen ist. Auch heute wird weiter nach effizienteren, einfacheren, kürzeren und kostengünstigeren Produktionswegen gesucht. Dabei bietet auch der weitgehend optimierte moderne Reichstein-Grüssner-Prozess immer noch Möglichkeiten zu einer Verbesserung. Dazu gehört zum Beispiel die Entwicklung von effektiven Katalysatoren für bestimmte Verfahrensschritte.

2. Aufgabenstellung

Im oben vorgestellten Reichstein-Grüssner-Prozess zur Herstellung von Vitamin C ist die Umsetzung von L-Sorbose zu 2-Keto-L-gulonsäure, die unter Verwendung der Schutzgruppentechnik erfolgt, einer der anspruchsvollsten Schritte. Einführung und Entfernung von Schutzgruppen bedeuten zusätzliche Arbeitsschritte, Verwendung von mehr Chemikalien und deshalb auch höhere Kosten.

Selektive katalytische Direktoxidation von L-Sorbose zu 2-Keto-L-gulonsäure in wässriger Lösung unter Verwendung von Sauerstoff als Oxidationsmittel in nur einem Prozessschritt wäre eine sehr attraktive Alternative zur jetzigen Methode. Ein effizienter katalytischer Prozess könnte in diesem Fall den Chemikalieneinsatz, die produzierte Abfallmenge und den Energieverbrauch durch die wegfallende Notwendigkeit der Schutzgruppeneinführung deutlich reduzieren. Deshalb beschäftigten sich viele Wissenschaftler seit der Erfindung des Reichstein-Grüssner-Prozesses mit diesem Thema. Bis heute konnte allerdings keine effektive praxistaugliche Lösung für diese Aufgabe gefunden werden. Zu niedrige Selektivität der Produktbildung war dabei das Hauptproblem. Hinzu kommt, dass die verwendeten Katalysatoren vergleichsweise niedrige Aktivitäten aufwiesen und darüber hinaus im Verlauf der Reaktion deaktiviert wurden. Es gab zwar Ansätze zum Lösen einiger dieser Probleme, aber für eine industrielle Anwendung reichten diese Teilerfolge nicht aus.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, ein katalytisches System zur selektiven Direktoxidation von L-Sorbose zu 2-Keto-L-gulonsäure zu entwickeln und die maximal möglichen Selektivitäten, Aktivitäten und Katalysatorstabilitäten zu erreichen, wobei der Selektivität der Bildung des Zielproduktes 2-Keto-L-gulonsäure eine besondere Bedeutung zukommt. Die Oxidation von L-Sorbose soll unter umweltfreundlichen Reaktionsbedingungen unter Verwendung von Wasser als Lösemittel und vorzugsweise mit Sauerstoff als Oxidationsmittel stattfinden.

Gleichzeitig soll die Auswirkung der Katalysatorzusammensetzung und der Katalysatorpräparationsparameter auf die relevanten katalytischen Eigenschaften Selektivität und Aktivität untersucht werden. Weiterhin soll auch auf den Einfluss der Reaktionsbedingungen der Sorboseoxidation eingegangen werden.

Die Verwendung von Platinkatalysatoren in der selektiven Direktoxidation von L-Sorbose ist bereits bekannt. Gold, ein relativ neuer Vertreter der Oxidationskatalysatoren, wurde in diesem Zusammenhang bislang noch nicht angewendet. Da Goldkatalysatoren ein großes praktisches Potential in Selektivoxidationen in neuerer Zeit gezeigt haben, soll in dieser Arbeit ein auf Gold basierendes heterogenes katalytisches System entwickelt und untersucht werden.

In katalytischen Verfahren spielt der Katalysator selbst eine zentrale Rolle. Er trägt zu dem Gesamtergebnis eines chemischen Prozesses ganz entscheidend bei. Die Eigen-

schaften eines Katalysators beim Einsatz in einer Reaktion können zum einen durch seine stoffliche Zusammensetzung und zum anderen durch die Bedingungen seiner Herstellung bestimmt werden. Auch eine Optimierung der Reaktionsbedingungen und der Prozessführung hängt sehr eng mit der Katalysatorwahl zusammen.

Deshalb steht der Katalysator in dieser Arbeit ebenfalls an erster Stelle, und die Arbeit konzentriert sich vor allem auf eine systematische Untersuchung der Katalysatorzusammensetzung sowie der Katalysatorpräparation.

Die Katalysatorzusammensetzung soll dabei speziell für den Einsatz der resultierenden Katalysatoren in der Direktoxidation von L-Sorbose weitgehend optimiert werden. Entscheidende Katalysatorcharakteristika sind hierbei die Selektivität der Bildung des Zielproduktes 2-Keto-L-gulonsäure, die Aktivität und die Stabilität der Katalysatoren in dieser Reaktion, wobei der Selektivität eine größere Bedeutung beigemessen wird.

Weiterhin schließt die Katalysatoroptimierung die Wahl einer geeigneten Präparationsmethode und eine Verfeinerung der Präparationsbedingungen ein.

Der Katalysator, der im Laufe der oben genannten Untersuchungen entwickelt wird, soll anschließend verwendet werden, um den Einfluss der Bedingungen der katalytischen Direktoxidation von L-Sorbose auf die erreichten Produktselektivitäten und Aktivitäten zu untersuchen und diese Reaktionsbedingungen zu optimieren.

3. Theoretische Grundlagen

3.1. Vitamin C: Bedeutung und Eigenschaften

Vitamine sind organische Substanzen, die in geringen Mengen (maximal im Milligramm-Bereich) für den normalen Ablauf von physiologischen Prozessen notwendig sind. Da sie vom Organismus nicht oder nicht in ausreichenden Mengen synthetisiert werden können, müssen sie von außen – meist mit der Nahrung – zugeführt werden ^[5].

Der empfohlene Tagesbedarf eines gesunden Erwachsenen an Vitamin C liegt nach aktuellen Angaben der Deutschen Gesellschaft für Ernährung bei mindestens 100 mg ^[6]. Bei ausgeprägtem Vitamin-C-Mangel treten Symptome wie extreme Müdigkeit, Schwäche, allgemeine Anfälligkeit, Blutungen und Zahnlockerung auf, die das Krankheitsbild von Skorbut kennzeichnen. Daher rührt auch ein anderer Name von Vitamin C – die Ascorbinsäure ^[5;7]. Auf der anderen Seite ist eine Überdosierung unwahrscheinlich: Nach Erreichen der Sättigungskonzentration in den Zellen und im Blutplasma wird der Überschuss ausgeschieden ^[7;8], so dass auch Tagesgaben von mehreren Gramm als mit Sicherheit unbedenklich gelten ^[5;9].

Die Isolierung von Vitamin C gelang zum ersten Mal A. Szent-Gyorgyi Ende der 1920er Jahre zuerst aus tierischen Zellen und später aus pflanzlichem Material, ohne dass die Identität der isolierten Substanz zu dem Zeitpunkt bekannt war ^[10]. In den nachfolgenden Jahren wurde intensiv an der Strukturaufklärung geforscht ^[11-16] und 1933 konnte schließlich die Struktur von W. Haworth und E. Hirst durch Synthese eindeutig bewiesen werden ^[17]. Vitamin C, oder L-Ascorbinsäure, ist demnach die Enolform des γ -Lactons der 2-Keto-L-gulonsäure (s. Abbildung 1).

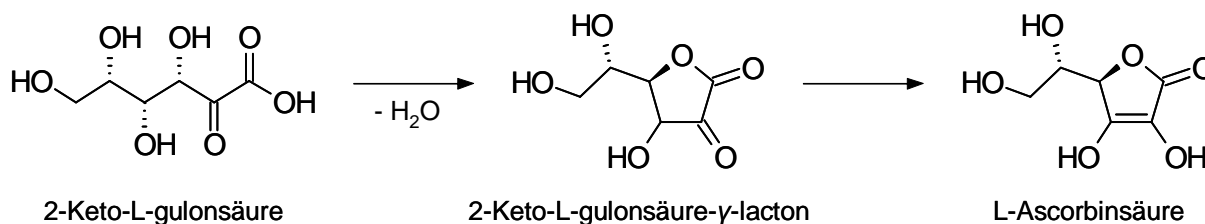


Abbildung 1. Struktur von L-Ascorbinsäure als 2,3-Endiol des 2-Keto-L-gulonsäure- γ -lactons

In wässriger Lösung fungiert die Endiol-Funktion als Säure. Die Protonabspaltung findet bevorzugt an der Hydroxylgruppe am C-3-Atom direkt an der Doppelbindung unter Bildung des durch Ladungsdelokalisierung stabilisierten Ascorbatanions ($pK_1 = 4,25$, OH-Gruppe an C-3, und $pK_2 = 11,79$, OH-Gruppe an C-2) statt ^[7].

Vitamin C weist ein kompliziertes Redoxverhalten auf, das durch die sauren Eigenschaften der intermediären Oxidationsprodukte noch komplexer wird ^[7]. Während kristallines Vitamin C in fester Form stabil gegenüber Sauerstoff ist, erfolgt in Lösung eine langsame Oxidation und Abbau über verschiedene Zwischenstufen bis hin zur Oxalsäure ^[5;7]. Dieser Prozess wird von bestimmten Enzymen oder Metallionen katalysiert ^[7].

Dabei wird Vitamin C zuerst reversibel zu Dehydroascorbinsäure oxidiert. Das vereinfachte Reaktionsschema ist in Abbildung 2 gezeigt. Tatsächlich verläuft diese Reaktion über eine radikalische Zwischenstufe (Ascorbat-Radikal), wobei zwei Radikale anschließend zu Ascorbinsäure und Ascorbat disproportionieren ^[7;18].

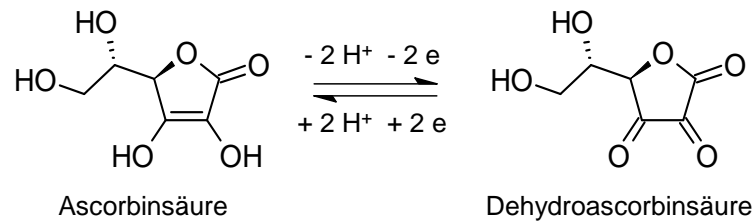


Abbildung 2. Reversible Oxidation der Ascorbinsäure

Auch im menschlichen Organismus kann Dehydroascorbinsäure chemisch oder enzymatisch wieder zu Ascorbinsäure reduziert werden. Diese Rückgewinnung ist aber nicht vollständig: Ein Teil der Dehydroascorbinsäure wird zu 2,3-Diketo-L-gulonsäure hydrolysiert und anschließend abgebaut oder direkt enzymatisch zersetzt ^[9;18].

Die reduzierende Wirkung und die Funktion von Vitamin C als biochemisches Redoxsystem sind auf die oben gezeigte sequenzielle reversible Oxidation der Endiol-Gruppe zurückzuführen ^[5;7-9], wobei die verschiedenen Formen von Vitamin C Redoxpaare bilden, die sowohl Reduktionen als auch Oxidationen bewirken können ^[7]. Darauf beruhen die Beteiligung des Vitamin C an verschiedenen enzymatischen und nichtenzymatischen Reaktionen und somit seine gesamten derzeit bekannten biochemischen und physiologischen Wirkungen ^[5;7-9;19].

Die Anwendung von Vitamin C in der Medizin beschränkt sich nicht auf die Aufrechterhaltung normaler körperlicher Funktionen und Vermeidung von Skorbutsymptomen. Es existiert eine Reihe von Anwendungen zur gezielten Prophylaxe und Therapie von Erkrankungen, deren Wirksamkeit bereits erwiesen oder bisher umstritten ist. An dieser Stelle seien nur einige Beispiele genannt. Unter anderem beschleunigt Vitamin C die Heilung von Wunden und Knochenbrüchen. In der Zahnmedizin sind seine Bedeutung für die Bildung von Dentin und die Möglichkeit seines Einsatzes zur Behandlung von Zahnfleischerkrankungen zu erwähnen. Vitamin C beeinflusst das Immunsystem und kann deshalb bei Infektionen und entzündlichen Prozessen angewendet werden. Möglicherweise schützt es vor Arteriosklerose und senkt das Risiko der koronaren Herzkrankheit. Seit längerem wird außerdem der präventive und therapeutische Effekt von Vitamin C in hohen Dosen beispielsweise gegen Erkältungen und Krebserkrankungen diskutiert [7-9;20;21].

Der Großteil der gesamten Vitamin-C-Produktion wird allerdings nicht in der Medizin, sondern für zahlreiche Anwendungen in die Lebensmittelindustrie eingesetzt ^[7;9]. Aufgrund ihres ausgeprägten Reduktionsvermögens und der physiologischen Unbedenklichkeit eignet sich Ascorbinsäure hervorragend als Antioxidans für Lebensmittel (deklariert als Zusatzstoff E300 ^[22]). Durch den Zusatz von Ascorbinsäure werden Oxidations-

prozesse, die die Lebensmittelqualität (Nährstoffgehalt, Geschmack, Aroma und Farbe) beeinträchtigen können, verhindert beziehungsweise deutlich verlangsamt ^[9;19].

3.2. Verfahren zur Herstellung von Vitamin C

Vitamin C in reiner Form wurde anfänglich aus pflanzlichem Material gewonnen. Auch das erste Ascorbinsäure-Präparat der Firma Merck, bekannt unter dem Handelsnamen Cebion, enthielt Vitamin C aus natürlichen Quellen. Der Isolierungsprozess war allerdings sehr aufwendig und nicht wirtschaftlich ^[9]. Aufgrund des absehbar hohen Bedarfs an Vitamin C bestand deshalb ein großes Interesse an der Entwicklung einer Synthese von Vitamin C, die auch in der Großproduktion umgesetzt werden konnte.

3.2.1. Der Reichstein-Grüssner-Prozess

Im Jahre 1933 wurde von T. Reichstein und A. Grüssner ein Verfahren zur synthetischen Herstellung von Vitamin C entwickelt ^[23] und später auch technisch realisiert. Der Prozess verwendet D-Glucose als Ausgangsmaterial und besteht aus mehreren nacheinander folgenden chemischen und biotechnologischen Schritten. Das klassische Verfahren mit seinen einzelnen Stufen ist in Abbildung 3 schematisch dargestellt.

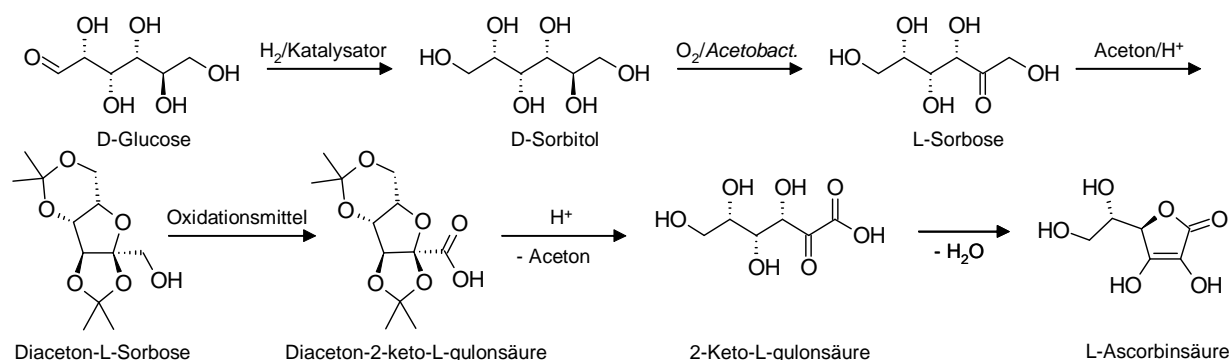


Abbildung 3. Reaktionsschema des Reichstein-Grüssner-Verfahrens

Im ersten Schritt wird die Ausgangsverbindung D-Glucose am Kohlenstoffatom C-1 an einem Katalysator unter Druck zu D-Sorbitol hydriert. Anschließend erfolgt die Oxidation von D-Sorbitol selektiv an C-5 zu L-Sorbose mit Hilfe von Bakterienkulturen (z.B. *Acetobacter xylinum*). Die Nummerierung der Kohlenstoffatome erfolgt im oben gezeigten Reaktionsschema zuerst von links nach rechts für die Moleküle der D-Reihe D-Glucose und D-Sorbitol. Im zweiten Syntheseschritt findet ein Übergang zu der L-Reihe, und die Nummerierung der C-Atome erfolgt in umgekehrter Reihenfolge, also von rechts nach links für L-Sorbose und 2-Keto-L-gulonate.

Bevor L-Sorbose durch die selektive Oxidation der primären Hydroxylgruppe an C-1 in 2-Keto-L-gulonate überführt werden kann, müssen die zweite primäre Hydroxylgruppe an C-6 und die sekundären Hydroxylgruppen an C-2 und C-3 sowie C-4 und C-6 durch Umsetzung mit Aceton geschützt werden. Als Zwischenprodukt wird somit Diace-

ton-L-sorbose (2,3;4,6-Diisopropyliden- α -L-Sorbose) nach Extraktion mit Diethylether aus dem Reaktionsgemisch erhalten. Die einzige freie ungeschützte Hydroxylgruppe kann im nächsten Schritt in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat zu einer Carboxylgruppe oxidiert werden.

Nach Entfernen der Schutzgruppen unter Erwärmen der wässrigen Lösung wird die Vorstufe der Ascorbinsäure 2-Keto-L-gulonsäure erhalten, die im letzten Prozessschritt durch Erhitzen in Wasser unter Lactonbildung und Enolisierung zum Produkt umgesetzt wird. Alternativ wird die 2-Keto-L-gulonsäure in einen Methylester überführt, der Ester wird anschließend mit Natriummethanolat in wasserfreiem Methanol behandelt, was zur Bildung des Natriumsalzes der Ascorbinsäure führt. Nach Neutralisation mit Salzsäure und Entfernung von Natriumchlorid wird reine Ascorbinsäure erhalten ^[23].

Seit der Prozessentwicklung wurde jeder einzelne Verfahrensschritt durch technische Optimierung sowie durch Umsetzung neuer wissenschaftlicher Erkenntnisse im Laufe der Jahre kontinuierlich verbessert, wodurch Ausbeuten erhöht und Kosten gesenkt wurden. Bei der Hydrierung von D-Glucose konnte beispielsweise ein Vollumsatz durch Anwendung eines Nickelkatalysators im wässrigen Milieu unter hohem Druck erreicht werden ^[9]. Beim nächsten Schritt, der Oxidation von D-Sorbitol zu L-Sorbose, wurden bessere Produktausbeuten durch den Einsatz von *Acetobacter suboxydans* erreicht, das außerdem eine höhere Toleranz gegenüber Nickel aufwies ^[9].

Neue verbesserte Verfahren zum Schützen der L-Sorbose und zur Extraktion der 2,3;4,6-Diaceton-L-Sorbose wurden ebenfalls entwickelt ^[9]. Für die Oxidation der geschützten Sorbose zu Diaceton-2-keto-L-gulonsäure wurden drei Verfahrensrichtungen ausgearbeitet, die alle ihre Anwendung im technischen Maßstab bereits gefunden haben: Die Oxidation mit chemischen Oxidationsmitteln, die elektrochemische Oxidation und die Oxidation mit Luft an Edelmetallkatalysatoren ^[9].

So wurden statt Kaliumpermanganat die günstigeren Oxidationsmittel Hypohalogenite wie zum Beispiel Hypochlorit in Gegenwart eines Katalysators wie Nickel verwendet, wobei das benötigte Oxidationsmittel über die Chloralkali-Elektrolyse bereitgestellt werden konnte ^[7;9]. Als eine Alternative zur technisch einfachen aber mit einem insgesamt hohen Energiebedarf verbundenen chemischen Oxidation mit Hypohalogeniten wurde die elektrochemische Oxidation untersucht ^[24-26]. Mit den neu entwickelten elektrochemischen Zellen, den sogenannten „Swiss-Roll“ mit Nickelhydroxid als Elektrodenmaterial, konnten hohe Produktausbeuten von 90-95 % bei einer Stromausbeute von 70 % erreicht werden ^[25;26]. Die elektrochemische Oxidation verursachte niedrigere Energiekosten, war aber verfahrenstechnisch aufwendiger als die Oxidation mit Hypohalogeniten ^[9]. Die Oxidation der geschützten L-Sorbose an Edelmetallkatalysatoren mit Luftsauerstoff lieferte Produktausbeuten zwischen 80 und 100 % ^[27-29]. Ein wichtiger Untersuchungsschwerpunkt war die Verbesserung der begrenzten Katalysatorstandzeit ^[9].

Schließlich wurde neben der Möglichkeit der Vitamin-C-Bildung durch Umlagerung der 2-Keto-L-gulonsäure oder aus dem Säuremethylester eine Variante der direkten Gewinnung aus Diaceton-2-keto-L-gulonsäure in nur einer Verfahrensstufe ohne vorheriges Entfernen der Schutzgruppen intensiv erforscht ^[30-32].

Die modifizierte und optimierte Reichstein-Grüssner-Route wird auch heute noch zur industriellen Massenproduktion von Vitamin C eingesetzt. Mit dem modernen Verfahren werden für jeden der Einzelschritte Ausbeuten von mehr als 90 % und Gesamtausbeuten des Endproduktes von etwa 60 % bezogen auf das Ausgangsmaterial D-Glucose erzielt ^[19;33].

3.2.2. Alternative Verfahren

Zahlreiche Untersuchungen bezüglich der Entwicklung von alternativen Verfahren zur Produktion von Vitamin C sind in den Jahrzehnten nach der Etablierung des Reichstein-Grüssner-Prozesses durchgeführt worden. Dabei handelt es sich um rein biotechnologische, chemische bzw. chemisch-katalytische oder kombinierte Verfahren zur Herstellung von 2-Keto-L-gulonsäure. In allen Fällen wird die gebildete 2-Keto-L-gulonsäure anschließend ähnlich wie im Reichstein-Grüssner-Prozess zu Vitamin C umgewandelt. Die Vielzahl der entwickelten Synthesen lässt sich je nach Ausgangsmaterial und durchgeführten Umwandlungen in folgende Gruppen einteilen ^[9]:

- I. D-Glucose als Ausgangsmaterial, Inversion der Kohlenstoffkette über D-Sorbitol und L-Sorbose
- II. D-Glucose als Ausgangsmaterial, Inversion der Kohlenstoffkette über einen anderen Pfad
- III. D-Glucose als Ausgangsmaterial, Inversion über Umwandlungen am C-5-Atom der D-Glucose
- IV. Andere Substanzen als Ausgangsmaterial

Abbildung 4 verdeutlicht diese Einteilung (Gruppen I-III).

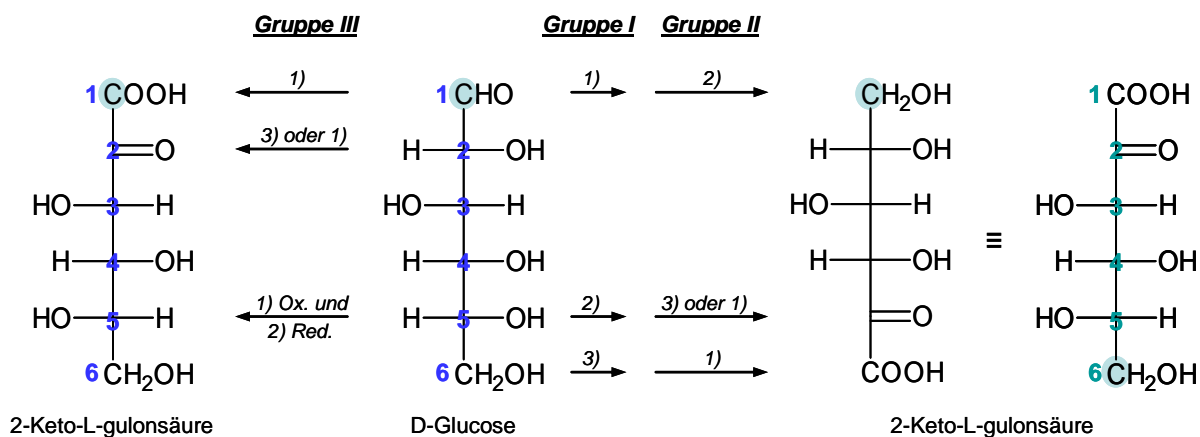


Abbildung 4. Einteilung der Ascorbinsäure-Synthesen je nach durchgeführten Umwandlungen in Gruppen (die Gruppen I bis III sind gezeigt) nach ^[9]. Die Reihenfolge der einzelnen Syntheseschritte ist anhand der Fischer-Projektionen dargestellt, wobei das ursprüngliche C-1-Atom der D-Glucose farblich markiert ist.

Kennzeichnend für alle Verfahren der ersten Gruppe ist die gleiche Abfolge der Änderung der Oxidationsstufen der Kohlenstoffatome: 1) Reduktion an C-1; 2) Oxidation an C-5; 3) Oxidation an C-6. Dazu gehören der Reichstein-Grüssner-Prozess sowie einige der bedeutendsten Entwicklungen der letzten Jahrzehnte wie den technisch realisierten zweistufigen biotechnologischen Prozess oder die katalytische Direktoxidation von L-Sorbose, die später genauer vorgestellt werden.

Typisch für die zweite Gruppe ist die Änderung der Oxidationsstufen in dieser Reihenfolge: 1) Oxidation an C-6; 2) Reduktion an C-1; 3) Oxidation an C-5, die manchmal auch schon im Schritt 1 erfolgt. Auch hier ist meist ein Einführen von Schutzgruppen erforderlich ^[34;35]. Insgesamt liefern alle Synthesen dieser Gruppe relativ geringe Ausbeuten an Vitamin C und können nicht mit dem Reichstein-Grüssner-Prozess konkurrieren ^[9].

In der dritten Gruppe finden sich die Verfahren, bei denen folgende Änderungen stattfinden: 1) Oxidation an C-1 und C-5; 2) Reduktion (stereospezifisch) an C-5; 3) Oxidation an C-2 (kann auch schon im ersten Schritt stattfinden). Alle Oxidationen sind dabei mikrobiologisch, die Reduktion kann entweder mikrobiologisch oder chemisch-katalytisch erfolgen ^[9].

Die Synthesen von Vitamin C, in denen andere Ausgangssubstanzen als D-Glucose verwendet werden, sind allesamt eher von akademischem Interesse ^[9].

Die Forschung bezüglich der Entwicklung von biotechnologischen Verfahren oder Verfahrensschritten zur Herstellung von Vitamin C konzentriert sich im Wesentlichen auf zwei Hauptrichtungen: Einerseits die Konversion von D-Sorbitol zu 2-Keto-L-gulonsäure in einem zweistufigen Prozess (Gruppe I, s. oben) und andererseits die Herstellung von 2-Keto-L-gulonsäure direkt aus D-Glucose (Gruppe III).

Der in China entwickelte zweistufige biotechnologische Prozess mit D-Sorbitol als Substrat über L-Sorbose zu 2-Keto-L-gulonsäure konnte sich bereits industriell etablieren ^[19]. In diesem Prozess wird die Umsetzung mit einer Mischkultur aus *Gluconobacter oxydans* und *Bacillus thuringiensis* mit einer Ausbeute von 85 % durchgeführt ^[33]. Die Methode soll zu deutlichen Ersparnissen im Vergleich zu dem Reichstein-Grüssner-Prozess führen, die auf niedrigere Fix- und Investitionskosten, reduzierten Einsatz von Chemikalien und geringere Menge des anfallenden Abfalls zurückzuführen sind. Der Prozess wird nicht nur in China, sondern auch von diversen westlichen Vitamin-C-Produzenten verwendet ^[19].

Die Umsetzung von D-Glucose zu 2-Keto-L-gulonsäure kann mit Hilfe von modifizierten Mikroorganismen zwei- ^[36] oder sogar einstufig ^[37] durchgeführt werden. Beispielsweise wurde ein rekombinanter *Ervinia*-Stamm entwickelt, der D-Glucose zu 2,5-Diketo-D-gluconsäure oxidiert ^[38], die anschließend von einer *Corynebacterium*-Kultur zu 2-Keto-L-gulonsäure reduziert wird ^[33;39]. Diese Transformationssequenz kann auch in nur einem Schritt unter Verwendung eines *Ervinia*-Stammes, der zusätzlich das Enzym 2,5-Diketo-D-gluconsäurereductase aus *Corynebacterium* exprimiert, vollzogen werden (Abbildung 5) ^[7;33;37].

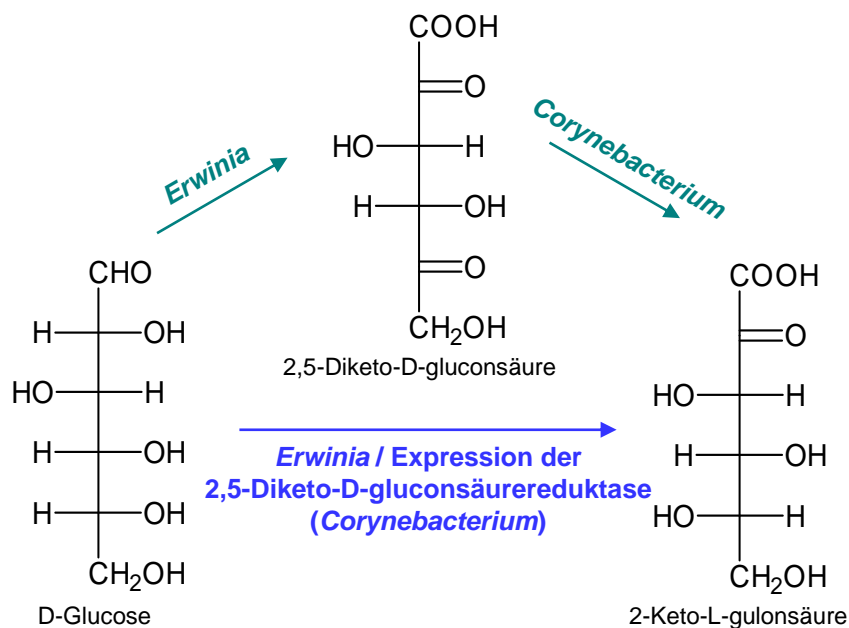


Abbildung 5. Schema der zwei- und der einstufigen biokatalysierten Umsetzung von D-Glucose zu 2-Keto-L-gulonsäure (aus Gründen besserer Übersichtlichkeit sind die Strukturformeln als Fischerprojektion gezeigt) ^[33].

Die Ergebnisse der Forschung auf diesem Gebiet reichen bisher allerdings nicht für eine Umsetzung in der industriellen Produktion aus ^[9;19].

Gegenstand vieler Forschungsarbeiten war auch Direktoxidation von L-Sorbose zu 2-Keto-L-gulonsäure auf chemischem bzw. chemisch-katalytischem Weg. L-Sorbose sollte dabei abweichend von der klassischen Reichstein-Grüssner-Route ohne Einsatz der aufwendigen Schutzgruppentechnik direkt oxidiert werden. Das Ziel war somit eine Verkürzung der Synthese, die zu deutlichen Einsparungen im Chemikalieneinsatz und zur Senkung der Produktionskosten führen sollte. Die ersten Versuche einer Direktoxidation der L-Sorbose mit chemischen Oxidationsmitteln wie Salpetersäure ^[40;41], Hypohalogeniten, mit Wasserstoffperoxid in Anwesenheit eines Katalysators und anschließend mit Permanganat ^[41] sowie mit Kupferacetat und im Anschluss mit Brom zeigten allerdings unbefriedigende Resultate mit Produktausbeuten von maximal 30 % ^[42]. Mehr Erfolg versprochen dagegen die Ergebnisse der edelmetallkatalysierten Direktoxidation von L-Sorbose mit Sauerstoff, auf die noch genauer eingegangen wird.

3.3. Heterogene Katalyse

Der Begriff der Katalyse wurde 1836 von Berzelius eingeführt. Die moderne Definition lässt sich auf Ostwald (1895) zurückführen. Entsprechend dieser Definition besitzt ein Katalysator die Eigenschaft, die Geschwindigkeit einer Reaktion zu erhöhen, ohne deren Gleichgewicht zu verschieben und ohne dabei signifikant verbraucht zu werden ^[43]. Selektivität, Standzeit und Aktivität sind die wichtigsten Kenngrößen, die zur Beschreibung eines jeden Katalysators unabhängig von seinem Typ herangezogen werden ^[43;44]. Die Aktivität ist ein Maß für die Geschwindigkeit der katalysierten Reaktion. Die

Selektivität beschreibt die Präferenz, mit welcher das gewünschte Produkt in Konkurrenz zu möglichen Nebenprodukten gebildet wird. Die Standzeit gibt die Lebensdauer eines Katalysators an und spiegelt seine Resistenz gegenüber verschiedenen Formen der Deaktivierung wider.

Katalysatoren können nach verschiedenen Kriterien wie Ursprung (chemisch-synthetische Katalysatoren oder Biokatalysatoren natürlicher Herkunft), stoffliche Zusammensetzung (z.B. Voll- und Trägerkatalysatoren, Katalysatoren mit nur einer oder mehreren aktiven Komponenten), Einsatzbereich (Oxidationskatalysatoren, Hydrierkatalysatoren etc.) oder Aggregatzustand (homogene oder heterogene Katalysatoren und Biokatalysatoren als eine Zwischenform) unterteilt werden^[43].

Im Gegensatz zu einem homogenen Katalysator liegt ein heterogener Katalysator im Reaktionsgemisch in einem anderen Aggregatzustand als die Reaktanden, Reaktionsprodukte und Lösemittel vor^[43;45]. Meistens handelt es sich um einen festen Katalysator in einer flüssigen oder gasförmigen Reaktionsmischung.

Verschiedene Arten von Katalysatoren haben ihre besonderen Charakteristika, ihre Vor- und Nachteile, die je nach variierenden spezifischen Anforderungen in einem konkreten chemischen Produktionsprozess in den Vordergrund treten können^[43;46]. Für unterschiedliche Reaktionen und technische Prozesse sind bestimmte Eigenschaften besonders wichtig und somit für die Wahl eines geeigneten Katalysators ausschlaggebend. Von entscheidendem praktischem Nutzen sind vor allem eine unkomplizierte Abtrennung heterogener Katalysatoren aus dem Reaktionsgemisch und Rückführung in den Prozess sowie erleichterte nachgeschaltete Verfahrensstufen^[43;45]. Darüber hinaus bieten heterogene Katalysatoren oft solche Vorteile wie eine lange Standzeit, Möglichkeiten zur Regenerierung, geringe Kosten für Katalysatorverluste und relative Unempfindlichkeit, die auch einen Einsatz unter extremen Reaktionsbedingungen erlaubt.

Andererseits müssen bei einem heterogenen Katalysator als Teil eines komplexen Mehrphasensystems außer der eigentlichen Reaktion am Katalysator auch die Adsorption und Desorption, der Stoff- und eventuell auch der Wärmetransport berücksichtigt werden, um den Gesamtvorgang einer katalytischen Reaktion zu beschreiben^[43;44;47]. Noch komplizierter sind die Verhältnisse in einem Dreiphasensystem, wo die Reaktanden ebenfalls in unterschiedlichen Phasen (flüssig und gasförmig) vorliegen. In diesem Fall müssen der Stofftransport zwischen Gas und Flüssigkeit und unter Umständen auch eine begrenzte Löslichkeit der gasförmigen Komponente im Reaktionsmedium ebenfalls beachtet werden^[45;48].

Die genaue Struktur und Zusammensetzung der Katalysatoroberfläche sind sogar mit Hilfe der modernen Analysemethoden schwer definierbar und nur begrenzt steuerbar^[43]. Deshalb sind die Identifizierung des genauen Reaktionsorts, die Aufklärung der Reaktionsmechanismen und die Vorhersage der katalytischen Eigenschaften schwierig, und eine gezielte Entwicklung eines neuen heterogenen Katalysators dauert meist sehr lange und beruht auch heute noch größtenteils auf Empirie^[49].

Große Fortschritte konnten zwar in der Präparation und Charakterisierung der Modellkatalysatoren erreicht werden ^[50-54], aber die Beschreibung von industriellen Katalysatoren beim Einsatz unter realen Bedingungen stellt immer noch eine große Herausforderung dar. Darüber hinaus scheitert oft die Umsetzung neuer wissenschaftlicher Erkenntnisse und Innovationen im Bereich der Herstellung von maßgeschneiderten Katalysatoren in die Praxis, vor allem an hohen Kosten ^[55].

Die hier genannten Schwierigkeiten werden aber oft in Kauf genommen, weil die oben beschriebenen Vorzüge einen sehr hohen Stellenwert haben und heterogene Katalysatoren zu den mit Abstand bedeutendsten industriellen Katalysatoren machen ^[43].

3.3.1. Edelmetallträgerkatalysatoren

Edelmetalle zeigen eine ausgeprägte katalytische Aktivität in zahlreichen chemischen Reaktionen und finden breite Verwendung in der Katalyse. Gelegentlich werden heterogene Edelmetallkatalysatoren in Form von Vollkatalysatoren eingesetzt, zum Beispiel Platinnetze oder Platinmohr ^[43;56]. In diesen Fällen besteht der Katalysator ausschließlich aus der aktiven Komponente. Meist jedoch werden Edelmetalle in Form von Trägerkatalysatoren verwendet, die mindestens zwei Komponenten – Träger und Edelmetall – enthalten ^[43]. Der Träger kann dabei beispielsweise als Formkörper vorliegen. Bei den Edelmetallpulverkatalysatoren handelt es sich um ein Trägermaterial in Pulverform. Das Hauptziel ist jeweils die maximale Ausnutzung eines teuren Edelmetalls durch das Aufbringen auf den Träger.

Der Träger weist meist eine ausgeprägte Porenstruktur und eine große spezifische Oberfläche auf. Dies erlaubt eine hohe Dispersion des aufgetragenen Edelmetalls: Das heißt, ein großer Anteil der gesamten auf dem Träger befindlichen Metallatome liegt auf der Oberfläche der metallischen Phase und steht somit für die katalytische Reaktion zur Verfügung. Weitere wichtige Anforderungen, die von einem guten Trägermaterial erfüllt werden müssen, sind unter anderem mechanische und thermische Stabilität, chemische Inertheit, einfache Herstellung und niedriger Preis. Zu den oft verwendeten Trägern gehören beispielsweise Aktivkohle, verschiedene Metalloxide (Aluminium-, Titan-, Silizium-, Cer-, Zirkoniumoxid u.a.) ^[43;54;57;58], weiterhin Zeolithe ^[54] und in neuerer Zeit auch synthetische Polymere und Biopolymere ^[58-64].

Die Partikelgröße des auf dem Träger dispergierten Edelmetalls kann im Bereich von nur wenigen Nanometern liegen. Im Fall der sogenannten ultradispergierten Partikel kann die Größe sogar weniger als ein Nanometer betragen ^[65].

Bei der Diskussion des katalytischen Verhaltens von Metallpartikeln werden allgemein zwei verschiedene Ansätze verfolgt, die eng miteinander verknüpft sind: Einerseits der geometrische und andererseits der elektronische Ansatz.

Der geometrische Ansatz geht von der Notwendigkeit einer sterischen Passgenauigkeit beim Kontakt zwischen der Oberfläche eines aktiven Katalysatorzentrums und einem Substratmolekül, die eine Voraussetzung für die Adsorption und die katalytische Reaktion darstellt ^[43;54].

Das Konzept der elektronischen Effekte erklärt die katalytische Wirksamkeit heterogener Katalysatoren durch die Besonderheiten ihrer elektronischen Struktur. Die freien elektronischen Niveaus der katalytisch aktiven Edelmetalle stehen für die Chemisorption der Reaktanden zur Verfügung, und ihre energetische Lage ist für die Stärke der Chemisorption entscheidend ^[43].

Die Existenz der sterischen und der elektronischen Effekte in der heterogenen Katalyse ist unbestritten. Allerdings ist es meist nicht möglich, den Einfluss der beiden Faktoren voneinander getrennt zu betrachten ^[54;66;67]. Die Änderung der Partikelgröße bei einer gegebenen Partikelform beeinflusst beispielsweise gleichzeitig sowohl geometrische (Anteil der Oberflächenatome und der Atome an Ecken, Kanten und verschiedenen kristallographischen Ebenen) als auch elektronische Eigenschaften (bei einer Verringerung der Teilchengröße nimmt die durchschnittliche Koordinationszahl der Atome ab, wobei die Zahl der unbesetzten Orbitale zunimmt ^[67]). Diese Modifikationen können sich gemeinsam auf die Art und Stärke der Adsorption der an der Reaktion beteiligten Spezies, den Reaktionsmechanismus und die Reaktionskinetik auswirken ^[54]. Der drastische Größeneffekt ist besonders aus der Katalyse an Goldpartikeln bekannt ^[68-70].

Die Funktion des Trägers beschränkt sich aber nicht nur auf die Bereitstellung der Oberfläche für das katalytisch aktive Edelmetall. Extrem kleine Metallpartikel sind thermodynamisch instabil. Der Träger dient der Stabilisierung dieser Partikel und ihrer spezifischen Oberflächenstruktur ^[54].

Je nach Art des Metalls und des Trägers und in Abhängigkeit von den Präparationsbedingungen können die Größe, die Form und die Oberflächenstruktur der Teilchen sowie die Stärke deren Anbindung an den Träger beeinflusst werden ^[54;57;58]. Der Träger kann also die oben diskutierten intrinsischen Eigenschaften der Edelmetallpartikel hinsichtlich der Geometrie und der elektronischen Struktur verändern und sich auf diese Weise auf das katalytische Verhalten auswirken. In diesem Fall kommt es zu einer synergetischen Wechselwirkung zwischen der katalytisch aktiven Komponente und dem Trägermaterial. Darüber hinaus kann es auch kooperative Effekte zwischen dem Metall und dem Träger geben. Das heißt, beide beteiligen sich am katalytischen Geschehen, ohne die gegenseitigen intrinsischen Eigenschaften zu verändern (wie z.B. bei der Oberflächendiffusion der Reaktanden auf dem Träger) ^[54].

Bemerkenswert sind in dieser Hinsicht Trägermaterialien mit ausgeprägten Redoxeigenschaften wie Cer(IV)-oxid. Ceroxid ist ein reduzierbarer Träger und zu Speicherung und Transport von Sauerstoff befähigt, was ihn für katalytische Anwendungen in Oxidationsreaktionen besonders interessant macht ^[71].

Die Wirkungsweise eines Trägerkatalysators wird also insgesamt nicht nur durch das katalytisch aktive Metall, sondern nicht unwesentlich auch durch das Trägermaterial bestimmt, so dass von Metall-Träger-Wechselwirkungen gesprochen werden kann (engl. *metal-support interactions*) ^[54;72].

Oft enthalten Metallträgerkatalysatoren noch verschiedene weitere Komponenten. Diese Zusätze können katalytisch aktiv oder auch inaktiv sein. Im letzteren Fall werden sie

als Promotoren bezeichnet und dienen der Verbesserung bestimmter Katalysatoreigenschaften. Beispielsweise modifizieren Strukturpromotoren die Katalysatoroberfläche und erhöhen dadurch die Selektivität. Elektronische Promotoren beeinflussen die elektronischen Merkmale und können die Aktivität verbessern. Texturpromotoren verringern die Neigung zur Sinterung und erhöhen damit die thermische Stabilität. Katalysatorgiftresistente Promotoren dienen zum Schutz vor Katalysatordeaktivierung ^[43].

3.3.1.1. Herstellung der Edelmetallträgerkatalysatoren

Die Eigenschaften der Edelmetallkatalysatoren werden nicht nur durch die Wahl des aktiven Metalls, des Trägers und gegebenenfalls weiterer Komponenten wie Promotoren, sondern auch durch die Ausgangsmaterialien für die Katalysatorherstellung sowie die Präparationsprozedur entscheidend beeinflusst ^[43;57;58]. Bei der Katalysatorherstellung existiert eine Vielzahl von Wahlmöglichkeiten bezüglich der eigentlichen Methode und der variablen Präparationsparameter.

Es gibt zwei grundsätzliche Wege, geträgerte Metallkatalysatoren zu erhalten. Zum einen kann das aktive Metall gleichzeitig mit dem Träger ausgehend von den jeweiligen Vorstufen gefällt werden (Kopräzipitation, engl. *co-precipitation*). Zum anderen wird bei den meisten Methoden das Edelmetall auf dem fertigen Träger abgeschieden. Dabei kann das Metall als Kolloid vorliegen, das die bereits vorgeformten Metallpartikel enthält ^[73;74], oder als eine metallhaltige Vorstufe. Als Edelmetallvorläufer werden meistens anorganische Salze oder Komplexe (zum Beispiel Tetrachloroaurat(III) und Hexachloroplatinat(IV) als Quellen für Gold bzw. Platin) verwendet ^[75-77].

Zu der Gruppe der Präparationsmethoden, bei denen fertige Träger verwendet werden, zählen solche klassischen Methoden wie Imprägnierung und Auffällung (engl. *deposition-precipitation*) ^[58;78]. Die Imprägnierung ist einfach durchzuführen und deshalb vor allem in der Herstellung von technischen Katalysatoren sehr gebräuchlich ^[79;80]. Diese Methodik beruht darauf, dass der Träger mit einer Lösung imprägniert wird, die die Vorstufe der aktiven Edelmetallkomponente enthält.

Dabei wird zwischen der Nassimprägnierung (abgekürzt NIMP, engl. *wet impregnation*) und der Imprägnierung bis zu eintretender Feuchte (engl. *incipient wetness*, abgekürzt IW) differenziert ^[77;78;81]. Der Unterschied liegt hier darin, wie groß das Volumen der verwendeten Imprägnierlösung ist. Zur Darstellung von Katalysatoren nach der Methode der Nassimprägnierung wird das Lösemittel in einem größeren Überschuss in Relation zu dem Trägervolumen verwendet. Das bedeutet, die Imprägnierung erfolgt durch ein intensives Rühren in Suspension. Bei der IW-Methode wird das Volumen der Imprägnierlösung gering gehalten und entspricht annähernd dem Porenvolumen des verwendeten Trägers, wobei die Lösung und der Feststoff beim Zusammenfügen ebenfalls intensiv vermischt werden.

Bei beiden Verfahren schließen sich weitere Fertigungsschritte an. Das überschüssige Lösemittel wird zum Beispiel durch Filtration oder Verdampfen entfernt. Zur Überführung des Edelmetalls in die katalytisch aktive Oxidationsstufe Null wird der Katalysatorvorläufer entweder mit einem Reduktionsmittel (z.B. Wasserstoff, Natriumborhydrid,

Citrat, Hydrazin etc.)^[76] oder thermisch behandelt^[78]. Dabei kann bei der Nassimprägnierung die Reduktion *in situ* sofort im Anschluss an die Imprägnierung ohne zusätzliche Arbeitsschritte erfolgen^[82;83].

Neben der Wahl des Trägers und der Edelmetallvorstufe können die Präparationsparameter (zum Beispiel pH-Wert, Temperatur, Dauer der Imprägnierung, Wahl des Reduktionsmittels und Bedingungen der Reduktion, Trocknung und der thermischen Aktivierung u. a.) die Eigenschaften des resultierenden Katalysators maßgeblich bestimmen^[54;57;58;84].

Beispielsweise kann sich der pH-Wert während der IW- oder Nassimprägnierung entscheidend auf die Stärke der Anbindung der Edelmetallvorstufe an den Träger und somit auch auf die Dispersion des reduzierten Edelmetalls und den Metallgehalt des Katalysators (NIMP-Methode) auswirken^[77].

Bei der Nassimprägnierung kann das Reduktionsmittel die Größe und Form der gebildeten Edelmetallpartikel beeinflussen^[85]. Auch die Bedingungen der Reduktion haben eine große Bedeutung: Wird die Reduktion zum Beispiel *in situ* in flüssiger Phase im Anschluss an die Imprägnierung durchgeführt, muss die Konzentration des Reduktionsmittels sorgfältig eingestellt werden und darf nicht zu hoch sein, damit sich das Edelmetall ausschließlich auf dem Träger abscheidet und nicht als Feststoff in der Lösung ausfällt^[86].

Auch bei der IW-Methode hat das Reduktionsmittel einen Effekt auf die Partikelgröße: Unter Verwendung von chloridhaltigen Edelmetallvorstufen besteht beispielsweise die Gefahr einer Zusammensinterung der Edelmetallpartikel bei einer Hochtemperaturaktivierung, weil die anwesenden Chloridionen die Agglomeration fördern^[87-89]. Die Durchführung der Katalysatoraktivierung durch Reduktion mit Wasserstoff bei höheren Temperaturen kann diese negative Tendenz deutlich vermindern, möglicherweise durch die Entfernung der Chloridionen vom Katalysator in Form von Chlorwasserstoff^[90]. Da die Mobilität der Edelmetallnanopartikel auf der Trägersoberfläche mit steigender Temperatur zunimmt und es dadurch zu einer Partikelvergrößerung kommen kann^[90], sollte die thermische Aktivierung (Reduktion oder Calcinierung) grundsätzlich unter strenger Temperaturkontrolle erfolgen.

Die Bedeutung der Trocknungsbedingungen des mit einer Edelmetallvorstufe imprägnierten Trägers ist ebenfalls nicht zu unterschätzen. Im Zusammenspiel mit der Adsorptionsstärke zwischen der Edelmetallverbindung und dem Träger können sie die Verteilung des Edelmetalls im Trägerporensystem beeinflussen und zur Ausbildung unterschiedlicher Verteilungsprofile innerhalb der Trägerteilchen führen^[91].

Diese Beispiele unterstreichen ganz deutlich die Bedeutung der Präparationsbedingungen für die Eigenschaften der resultierenden Katalysatoren.

Neben den oben genannten klassischen Katalysatorpräparationsmethoden wurde eine Vielzahl von neueren Verfahren entwickelt wie zum Beispiel CVD (engl. *chemical vapour deposition*), Mikroemulsionsverfahren, photochemische und elektrochemische Methoden, Lasertechnologien, sonochemische und mikrowellengestützte Verfahren, Flammenspraypyrolyse u. a. Die treibende Kraft für neue Entwicklungen ist vor allem

das Bestreben nach Möglichkeiten zu einer gezielten Steuerung von Katalysatoreigenschaften wie Metalldispersion, Partikelform und -größe sowie Größenverteilung etc. Daneben gewinnt das Interesse an der Entwicklung nachhaltiger umweltfreundlicher Verfahren eine immer größere Bedeutung ^[57;58].

3.3.2. Bimetallkatalysatoren

Geträgerte Bimetallkatalysatoren enthalten zwei verschiedene Metallkomponenten, die auf einem Trägermaterial verteilt sind ^[43]. Würden sich zwei auf einem Träger hoch dispergierte metallische Spezies nicht gegenseitig beeinflussen, so würden sich die Eigenschaften des Gesamtsystems additiv aus denen der Einzelmetalle ergeben. Bimetallkatalysatoren zeigen aber ein verändertes oder sogar ein völlig anderes katalytisches Verhalten als die entsprechenden Monometallkatalysatoren ^[92]. Beispielsweise können die Aktivität und thermische Stabilität erhöht und die Neigung zur Deaktivierung reduziert werden ^[93-95]. Bimetallkatalysatoren demonstrieren häufig eine Unterdrückung von unerwünschten Nebenreaktionen und weisen somit eine gesteigerte Selektivität auf ^[96-98]. Sehr interessant sind in dieser Hinsicht Kombinationen der Metalle der achten und der ersten Nebengruppe wie Platin oder Palladium und Gold, weil eine hohe Spezifität bezüglich des Typs der katalysierten Reaktion für sie charakteristisch ist ^[92].

Bei der Erklärung der Besonderheiten des katalytischen Verhaltens von Bimetallkatalysatoren werden ein elektronischer und ein geometrischer Effekt durch Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Metallen diskutiert ^[49;99;100], vgl. Kapitel 3.3.1. Die elektronische Struktur eines Metalls kann sich durch das Hinzufügen eines zweiten Metalls verändern ^[101], was wie bereits erwähnt einen Einfluss auf die Adsorptionsstärke hat. Beispielsweise nimmt bei einer Kombination der Metalle der achten und ersten Nebengruppen wie Platin und Gold die Anzahl der freien elektronischen Niveaus mit Zunahme des Goldanteils ab (Gold hat vollständig gefüllte Niveaus).

Auch die Oberflächengeometrie (Größe und Form der Partikel, Anzahl und Art der Defektstellen, Anteil verschiedener Arten von Kristallflächen sowie interatomare Abstände) wird bei der Addition des zweiten Metalls verändert ^[92]. Außerdem kommt es erwartungsgemäß zu einer Verdünnung der einen Metallsorte durch die andere. Das führt zu einer Unterdrückung derjenigen katalytischen Reaktion, die nur an einer größeren Gruppe der Metallatome gleicher Art stattfinden kann, also wenn beispielsweise eine Adsorption der Reaktanden über mehrere Atome an einem der Metalle erforderlich ist ^[99].

Die Zusammensetzung der Bimetallpartikel wird manchmal sehr allgemein und ohne Berücksichtigung der Innigkeit der Mischung als eine Legierung beschrieben ^[66]. Tatsächlich existieren mehrere Grenzfälle hinsichtlich der Phasenzusammensetzung und deren Verteilung im Gleichgewichtszustand: Die Metalle können durchgehend völlig homogene Mischkristalle bilden, oder sie können als getrennte unterschiedlich zusam-

mengesetzte Phasen vorliegen. Die Phase mit der niedrigeren Oberflächenenergie befindet sich dabei auf der Partikeloberfläche (*Cherry-Modell*)^[102].

Aber auch bei homogenen Einphasenlegierungen ist die Oberfläche meist anders zusammengesetzt als das Innere der Bimetallpartikel. Das Metall mit der geringeren Sublimationsenthalpie reichert sich mehr oder weniger stark auf der Partikeloberfläche an^[102]. Faktoren wie Atomradienverhältnis, Partikelform und Anteile verschiedener exponierter Kristallflächen spielen ebenfalls eine Rolle bei der Oberflächensegregation^[54;103;104]. Auch die Umgebung ist von großer Bedeutung^[105-107]. Zum Beispiel wird bei bimetalischen Gold-Platin-Partikeln eine Anreicherung von Platin auf der Oberfläche in einer Sauerstoffatmosphäre beobachtet, weil Platin eine höhere Affinität zu Sauerstoff besitzt und obwohl Gold eine niedrigere Sublimationsenthalpie aufweist^[108].

Bei sehr kleinen Partikeln (1-2 nm) ist die Bedeutung der Oberflächenanreicherung von untergeordneter Bedeutung, weil sich die Mehrheit der Metallatome bereits auf der Oberfläche befindet^[103;109].

Aufgrund der hohen Komplexität der Zusammenhänge sind die Eigenschaften eines Bimetallsystems extrem schwierig vorherzusagen. Auch die Kontrolle der Partikelkomposition auf atomarer Ebene stellt eine sehr anspruchsvolle Aufgabe dar.

3.3.2.1. Herstellung von Bimetallkatalysatoren

Zur Herstellung von geträgerten Bimetallkatalysatoren können prinzipiell die gleichen Methoden wie zur Präparation von Monometallkatalysatoren verwendet werden. Die Vorstufen der beiden Metallkomponenten können dabei gleichzeitig (z.B. Co-Imprägnierung) oder nacheinander auf den Träger aufgebracht werden^[110].

Grundsätzlich kann bei gleichzeitiger Auftragung die Legierungsbildung gefördert werden^[100;111], auch wenn in der Regel keine ausgeprägten Wechselwirkungen zwischen den beiden unterschiedlichen Metallspezies während der Präparation vorliegen^[93]. Bei konsekutivem Aufbringen der Metalle auf den Träger findet die Ausbildung von unterschiedlichen metallischen Phasen bevorzugt statt, wobei die zuletzt aufgebrachte Komponente in Form von Adatomen oder separaten monometallischen Partikeln vorliegen oder das erste Metall überdecken kann^[112].

Bei beiden Techniken schließen sich weitere Präparationsschritte an, die oft bei hohen Temperaturen erfolgen, wie zum Beispiel die Reduktion mit Wasserstoff oder die Aktivierung durch Calcinierung. Die Metallatome haben dabei eine erhöhte Mobilität, was die Kontrolle der Phasenzusammensetzung der Bimetallpartikel erschwert^[93;113]. Eine gezielte Einflussnahme auf die Partikelzusammensetzung ist hierbei nur sehr eingeschränkt möglich.

Einige neuere Präparationstechniken sind deshalb darauf ausgerichtet, die Komposition der bimetalischen Struktureinheiten während der einzelnen Herstellungsschritte zu kontrollieren. Einer der möglichen Wege zum Erreichen einer gleichmäßigen Verteilung ist der Einsatz von bimetalorganischen Verbindungen mit einer heteronuclearen Metall-Metall-Bindung als Vorläufer^[114]. Durch den Einsatz solcher Vorstufen kann es gelin-

gen, homogene bimetallische Phasen auch in Unmischbarkeitsbereichen zu erhalten, was mit konventionellen Methoden nicht immer möglich ist ^[115;116].

Ein weiteres Beispiel ist die Technik der kontrollierten Oberflächenreaktion (engl. *controlled surface reaction*) zur Darstellung von Legierungen, bei der flüchtige metallhaltige Verbindungen selektiv auf der Oberfläche des ersten bereits auf dem Träger befindlichen Metalls gebunden werden können ^[93;97;117;118].

Auch bei diesen Methoden ist meist eine Nachbehandlung zur Aktivierung der Katalysatoren erforderlich ^[93].

3.3.3. Ursachen der Deaktivierung von heterogenen Katalysatoren

Eines der wichtigsten Kennzeichen für einen technischen Katalysator ist eine möglichst lange Standzeit, d.h. die maximale Einsatzdauer, in der keine erheblichen Einbußen bezüglich der Aktivität und Selektivität registriert werden können. Die Lebensdauer eines Katalysators kann durch verschiedene Faktoren begrenzt werden. Zu den wichtigsten Ursachen der Deaktivierung zählen folgende ^[43]:

- Vergiftung und Inhibierung
- Fouling
- Sinterung
- Verlust katalytisch aktiver Komponenten

Bei der Vergiftung und Inhibierung werden katalytisch aktive Zentren blockiert. Katalysatorgifte wie Schwefel, Phosphor und Halogene gehen starke chemische Bindungen mit den Oberflächenatomen des Katalysators ein, wodurch es zu einer irreversiblen Schädigung kommt. Inhibitoren (oft sind das Substrate oder Produkte der Reaktion) werden dagegen weniger stark adsorbiert, und die Blockierung der aktiven Katalysatorstellen ist umkehrbar ^[43].

Ein Spezialfall der Katalysatorvergiftung, der als Überoxidation oder Sauerstoffvergiftung bezeichnet wird, wird oft bei platin- und palladiumkatalysierten Oxidationen beobachtet. Darunter ist eine Blockierung der katalytisch wirksamen Metallzentren durch stark adsorbierten Sauerstoff und die Bildung der inaktiven oxidierten Metallspezies zu verstehen ^[119-122].

Beim Fouling kommt es zu Ablagerungen, die aktive Zentren verdecken, Poren verengen oder vollständig verschließen können. Dies führt zu einer Behinderung des Stofftransports innerhalb des Porensystems und macht die aktiven Zentren unzugänglich ^[43]. Ein Beispiel ist die Ablagerung von Koks bei katalytischem Cracken von Kohlenwasserstoffen.

Die Sinterung ist ein Prozess der Verringerung der katalytisch aktiven Oberfläche durch Bildung von größeren Agglomeraten aus ursprünglich kleineren Kristalliten, der insbesondere durch hohe Temperaturen begünstigt wird ^[43;123], z.B. beim Eisenkatalysator in der Ammoniaksynthese zu beobachten.

Der Verlust des katalytisch aktiven Metalls kann durch Bildung leichtflüchtiger Verbindungen ^[43], durch Ablösen vom Träger ^[122] oder durch Abrieb ^[84] erfolgen und führt zu irreversiblen Aktivitätseinbußen ^[43].

Die Resistenz der Katalysatoren gegenüber verschiedenen Typen der Deaktivierung kann bereits während der Herstellung durch das Hinzufügen von bestimmten Hilfsstoffen (Promotoren) erhöht werden. Teilweise stehen auch effektive Regenerationsprozesse für deaktivierte Katalysatoren zur Verfügung ^[43].

3.4. Selektivoxidation von Alkoholen und Kohlenhydraten an Edelmetallkatalysatoren

Oxidationen stellen eine wichtige Klasse von chemischen Reaktionen dar, die auch in der Industrie bei der Herstellung von Bausteinen für Massenprodukte sowie Feinchemikalien und Pharmawirkstoffen eine große Relevanz hat. Gerade in den letzten Jahrzehnten wurde auf diesem Gebiet viel Forschung betrieben, um effizientere, ressourcenschonendere und umweltfreundlichere Verfahren zu entwickeln (vgl. Kapitel 1). Einige der wichtigsten konkreten Ziele sind dabei die folgenden ^[122;124;125]:

- Erschließung neuer Rohstoffe
- Verwendung umweltfreundlicher Löse- und Oxidationsmittel (im Optimalfall Wasser und Sauerstoff) oder lösemittelfreie Durchführung der Reaktion
- Entwicklung von effizienten - bevorzugt heterogenen - Oxidationskatalysatoren

Beim Erreichen dieser Ziele sind bereits zahlreiche bedeutende Erfolge zu verzeichnen, aber es gibt auch noch viele zu beantwortende Fragen und Probleme, die gelöst werden müssen.

Edelmetallträgerkatalysatoren gehören zu den wichtigsten Vertretern der Stoffsysteme, die Oxidationen katalysieren können. Vor allem Edelmetalle wie Palladium und Platin, weiterhin Ruthenium und Rhodium sind als wirksame Oxidationskatalysatoren bekannt ^[58;122]. Palladium- und Platinkatalysatoren werden oft Promotoren wie Bismut und Blei zugesetzt ^[122;126;127].

Erst vor vergleichsweise kurzer Zeit wurde die katalytische Wirkung von Gold zum ersten Mal systematisch erforscht ^[128;129] und nach gelungener Entwicklung der ersten Methoden zur Herstellung hochaktiver Goldkatalysatoren ^[68;69] in zahlreichen Reaktionen, darunter auch Oxidationen, untersucht ^[130]. Die am meisten erforschte goldkatalysierte Reaktion ist dabei die Oxidation von Kohlenmonoxid ^[68]. Es konnten bereits Goldkatalysatoren für industrielle Anwendungen entwickelt werden, zum Beispiel für die Oxidation von D-Glucose zu Gluconat ^[80;131-135]. Gold wurde auch als Bestandteil von Bimetallkatalysatoren, beispielsweise zusammen mit Platin, Palladium ^[136-143] oder Kupfer ^[144], untersucht.

Sehr gute Ergebnisse konnten mit verschiedenen Edelmetallkatalysatoren in der Flüssigphasenoxidation von primären aromatischen und α,β -ungesättigten Alkoholen zu den entsprechenden Aldehyden erreicht werden. Die Umsetzung vieler primärer aliphatischer Alkohole zu den korrespondierenden Carbonsäuren lieferte ebenfalls gute Resultate, sogar in Anwesenheit einiger anderer funktioneller Gruppen^[122;145]. Auch die Oxidation von Fettalkoholethoxylaten an Gold- und Gold-Platin-Katalysatoren ist vielversprechend^[146;147]. Weiterhin konnten gute Erfolge in der Oxidation von sekundären aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen Alkoholen zu Ketonen erzielt werden^[122].

Die Selektivitäten der oben genannten Reaktionen waren in der Regel sehr hoch, und die größten Unterschiede zwischen verschiedenen Katalysatoren zeigten sich in der Aktivität. In der partiellen Selektivoxidation von Diolen und Triolen (zum Beispiel Ethylenglykol zu Glykolsäure und Glycerol zu Glycerinsäure) konnten dagegen mit Gold oder goldhaltigen Bimetallkatalysatoren im Vergleich zu Edelmetallen der Platingruppe nicht nur höhere Selektivitäten, sondern oft auch höhere Aktivitäten erzielt werden^[122;137;141].

Deutlich anspruchsvoller ist dagegen die Oxidation von primären aliphatischen Alkoholen zu Aldehyden^[122]. Das Hauptproblem ist hier die niedrige Selektivität aufgrund der schnellen Weiteroxidation der Aldehyde zu Carbonsäuren. Eine weitere Herausforderung ist die Selektivoxidation von solchen komplexen Molekülen wie Kohlenhydraten^[122;148-155], die mehrere oxidierbare Gruppen enthalten und die selbst und auch ihre Oxidationsprodukte thermisch labil, pH- und oxidationsempfindlich sind^[153;156;157].

Ein weiteres grundsätzliches Problem bei Flüssigphasenreaktionen mit Sauerstoff als Oxidationsmittel stellt die Katalysatordeaktivierung durch Überoxidation des aktiven Metalls und durch das Ablösen des Metalls vom Träger dar^[153;158-160]. Die während der Reaktion gebildeten Carboxylate haben oft gute komplexierende Eigenschaften und können dadurch die Metallablösung fördern. Weiterhin kann der Katalysator durch die Bildung von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen deaktiviert werden^[161]. Goldkatalysatoren und goldhaltige Bimetallkatalysatoren zeigen in der Regel eine deutlich niedrigere Tendenz zur Deaktivierung im Vergleich zu den Metallen der Platingruppe^[137;162;163]. Die Verwendung von Gold könnte also zu der Lösung dieser Probleme beitragen.

Wie bereits in den vorherigen Kapiteln diskutiert, ist außerdem die Aufklärung der Reaktionsmechanismen an einem heterogenen Katalysator sehr schwierig. Dabei ist das Verständnis der katalytischen Vorgänge eine wichtige Voraussetzung für die gezielte Entwicklung von Katalysatoren und katalytischen Prozessen. Es existieren zwar plausible Mechanismusvorschläge für die Oxidation von Alkoholen bzw. Aldehyden an Platin- und Goldkatalysatoren, aber die mechanistischen Details sind noch nicht vollständig geklärt^[122;164]. Auch die Natur der wirksamen oxidierenden Sauerstoffspezies ist bisher nicht genau bekannt^[125].

Für die Oxidation von Alkoholen an heterogenen Platinkatalysatoren wird der allgemein anerkannte Mechanismus der oxidativen Dehydrogenierung angenommen

[121;122;125;156;165]. Einer der Kernpunkte dieses Mechanismus ist die Abspaltung von Wasserstoffatomen eines primären Alkohols, der an einem aktiven Metallzentrum auf der Katalysatoroberfläche chemisorbiert ist. Nach dem ersten Dehydrogenierungsschritt wird dabei ein Aldehyd gebildet, der in Anwesenheit von Wasser einer schnellen zweiten Dehydrogenierung unterliegt und zur Carbonsäure bzw. Carboxylat umgewandelt wird. Die abgespaltenen Wasserstoffatome werden mit adsorbiertem Sauerstoff zu Wasser umgesetzt.

In diesem klassischen Mechanismus ist die Entfernung von Wasserstoffatomen von der Platinoberfläche die Hauptrolle von Sauerstoff [122;156]. Einige Autoren nehmen hingegen eine direkte Wechselwirkung von adsorbiertem Sauerstoff mit Edukt oder Zwischenprodukt am Katalysator an [122;156;165]. Weiterhin wird auch die oxidative Entfernung von stark adsorbierten Reaktionsnebenprodukten und somit der Schutz vor Katalysatordeaktivierung als wichtigste Funktion von Sauerstoff betrachtet [122].

Ein Mechanismus für die Oxidation der Aldehydfunktion der D-Glucose an Goldkatalysatoren wurde von Comotti et al. vorgeschlagen [164]. Nach diesem Mechanismus wird das im basischen Medium gebildete Glucosehydrat-Anion auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert. Die dabei entstehende elektronenreiche Goldspezies greift ein ebenfalls auf der Goldoberfläche adsorbiertes Sauerstoffmolekül nucleophil an, und es kommt zur Bildung von Gluconat und Wasserstoffperoxid, das sich nach der Desorption im basischen Medium zersetzt. Wasserstoffperoxid kann außerdem auch selbst als Oxidationsmittel für Glucose fungieren [60;166].

Die Existenz von synergetischen Effekten (vgl. Kapitel 3.3.2) bei Verwendung von bimetalischen Gold-Platin- und anderen Katalysatoren zur Oxidation von Alkoholen ist eine bekannte Tatsache. Über die genauen Ursachen dieser Phänomene, geschweige denn über die Mechanismen der katalysierten Reaktionen gibt es aber noch sehr wenige Informationen.

3.4.1. Reaktivität von Kohlenhydraten in edelmetallkatalysierten Oxidationen

Die Regeln für die Reaktivität von verschiedenen Arten von Hydroxylgruppen von Kohlenhydraten in platinkatalysierten Oxidationen wurden von K. Heyns und H. Paulsen aufgestellt. Diesen Regeln zufolge sind primäre Hydroxylgruppen leichter oxidierbar als sekundäre, und in cyclischen Systemen sind axiale Hydroxylgruppen leichter zu oxidieren als äquatoriale. Weiterhin lassen sich die Aldehydgruppen der Aldosen sehr leicht oxidieren [149]. Letzteres konnte insbesondere durch extrem hohe Aktivitäten beim Einsatz von Goldkatalysatoren zur Selektivoxidation von D-Glucose zu D-Gluconsäure bestätigt werden [167]. Auch die erreichten Produktselektivitäten betrugen nahezu 100 %. Der Unterschied zwischen den Reaktivitäten der Aldehydgruppe und aller anderen funktionellen Gruppen der D-Glucose war groß genug, damit ausschließlich die Aldehydfunktion unter den gewählten Bedingungen oxidiert werden konnte.

In Ketosen soll laut den Regeln von Heyns und Paulsen die primäre Hydroxylgruppe am C-1 Kohlenstoff durch die Ketofunktion am benachbarten C-2-Atom derart aktiviert sein, dass deren Oxidation fast genauso bereitwillig ablaufen sollte wie die Oxidation der Aldehydgruppe der D-Glucose. Dies wäre dann beispielsweise bei der Oxidation von L-Sorbose zu 2-Keto-L-gulonsäure der Fall. Die in der Literatur beschriebenen Aktivitäten von Platinkatalysatoren beim Einsatz in der Oxidation von L-Sorbose sind allerdings viel niedriger als die entsprechenden Aktivitäten in der Glucoseoxidation. Die Oxidation von L-Sorbose wird deshalb üblicherweise bei deutlich höheren Edelmetallkonzentrationen in der Reaktionsmischung durchgeführt ^[153].

Auch die Selektivitäten der Bildung von 2-Keto-L-gulonsäure aus L-Sorbose sind in der Regel deutlich geringer ^[153] als die hohen Werte, die in der Oxidation von D-Glucose zu D-Gluconsäure erreicht werden konnten. Dies spricht dafür, dass der Unterschied in den Reaktivitäten der Hydroxylgruppe an C-1 und der restlichen Hydroxylgruppen der L-Sorbose nach bisherigen Erkenntnissen nicht ausreicht, um die Oxidation einzig und allein an dieser Stelle zu bewirken. Offensichtlich ist also die Aktivierung der primären Hydroxylgruppe durch die benachbarte Ketofunktion im Fall der L-Sorbose doch nicht so stark ausgeprägt, wie es durch die Regeln von Heyns und Paulsen nahegelegt wird.

Die Unterschiede in der Reaktivität zwischen den unterschiedlichen Hydroxylgruppen lassen sich zwar experimentell bestätigen, sind aber nicht sehr groß. Davon rührt die Bildung von verschiedenen Nebenprodukten bei edelmetallkatalysierten Oxidationen von Kohlenhydraten her. Soll beispielsweise eine aktivierte primäre Hydroxylgruppe selektiv oxidiert werden, wird sich die unerwünschte Oxidation einer eventuell vorhandenen zweiten primären (nicht aktivierten) OH-Gruppe kaum vermeiden lassen (z.B. in der Oxidation von L-Sorbose). Und auch wenn primäre Hydroxylgruppen leichter oxidierbar sind als sekundäre, werden die letzteren zu einem geringeren Anteil auch angegriffen. Dadurch kann bereits eine Vielzahl von unerwünschten Oxidationsprodukten entstehen.

Zusätzlich kann das Kohlenstoffgerüst des Moleküls am Katalysator oxidativ gespalten werden. Möglich ist ein Abbau durch katalytische Decarboxylierung, bei der Kohlenstoffdioxid am Ende der Kette abgespalten wird ^[149]. Die Kohlenstoffkette kann aber auch in der Mitte oxidativ am Katalysator aufgespalten werden und die Spaltprodukte können anschließend katalytisch weiter oxidiert werden ^[153].

Weiterhin kann es auch ohne direkte Katalysatorbeteiligung zu Brüchen der C-C-Bindungen kommen. Wenn nämlich das Kohlenhydratmolekül an einer oder mehreren sekundären Hydroxylgruppen katalytisch oxidiert wird und dadurch eine instabile Verbindung mit zwei direkt benachbarten Ketogruppen gebildet wird, erfolgt eine leichte Bindungsspaltung zwischen diesen Ketofunktionen ^[9]. Auch andere nichtkatalytische Nebenreaktionen sind möglich, vor allem unter den üblichen Reaktionsbedingungen wie zumindest leicht alkalischem pH-Wert und erhöhter Temperatur. Dazu zählen zum Beispiel Umlagerungen ^[168], Retroaldolreaktionen ^[165], Aldolkondensationen ^[168] und Bildung von Enolaten mit anschließender oxidativer Spaltung der Doppelbindung ^[156].

Die genannten katalytischen und nichtkatalytischen Reaktionen erklären die Vielzahl von Nebenprodukten, die während der heterogen katalysierten Oxidationen von Kohlenhydraten gebildet werden können.

3.4.1.1. Edelmetallkatalysierte Oxidation von L-Sorbose

Wie im Kapitel 3.2.2. bereits erwähnt, zeigten erste Experimente zur edelmetallkatalysierten Direktoxidation von L-Sorbose mit Sauerstoff vielversprechende Ergebnisse, wobei in einem Patent aus den 1930er Jahren von etwa 50 % Ausbeute des gewünschten Reaktionsprodukts 2-Keto-L-gulonsäure berichtet wurde ^[169].

Systematische Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet wurden erstmals von K. Heyns an heterogenen Platinkatalysatoren durchgeführt und die Ergebnisse im Jahr 1947 veröffentlicht ^[56;170]. Dabei wurden Platinkatalysatoren unter Verwendung von verschiedenen Trägermaterialien hergestellt und in der Direktoxidation von L-Sorbose mit reinem Sauerstoff oder mit Luft getestet. Darüber hinaus wurde der Einfluss der Reaktionsbedingungen (des pH-Wertes, der Temperatur, des Oxidationsmittels, verschiedener Zusatzstoffe sowie der Konzentrationen dieser Zusätze und der L-Sorbose) auf die erreichten Produktausbeuten untersucht ^[56].

Außerdem wurde eine analytische Methode zur Konzentrationsbestimmung von L-Sorbose neben 2-Keto-L-gulonsäure entwickelt. Zur Bestimmung der Konzentration der L-Sorbose wurde dabei die Gravimetrie herangezogen, und die quantitative Analyse des Reaktionsproduktes 2-Keto-L-gulonsäure erfolgte iodometrisch ^[170].

Die besten Ergebnisse beim Einsatz in der Direktoxidation von L-Sorbose lieferten Katalysatoren mit 5 bis 10 % Platin auf Aktivkohle und Luftsauerstoff als Oxidationsmittel mit einer Produktausbeute von etwa 60 % bei 90 - 95 % Sorboseumsatz, die allerdings erst nach einer langen Reaktionszeit von einigen Tagen erreicht werden konnte. Leicht alkalische pH-Werte in einem Bereich zwischen 7 und 9 und milde Temperaturen von etwa 25 bis 35 °C stellten sich als optimale Reaktionsbedingungen heraus. Bei wiederholtem Einsatz in der Sorboseoxidation zeigten die untersuchten Katalysatoren keine nennenswerten Aktivitätsverluste ^[56].

Von Lengyel-Meszaros et al. wurden Ende der 1970er Jahre Forschungsarbeiten zur Direktoxidation von L-Sorbose an einem Palladiumkatalysator mit Kohle als Träger unter Verwendung von Luft durchgeführt, wobei der Einfluss der Reaktionstemperatur, der Sorbosekonzentration, der Art und Menge der in der Reaktion eingesetzten Additive, der Konzentration von Palladium im Reaktionsgemisch und des Palladiumgehaltes des Katalysators untersucht wurden ^[171].

Bei einer optimalen Temperatur von 60 - 70 °C konnten mit einem 10 % Pd/C-Katalysator nach 4 - 6 Stunden ca. 60 % Sorboseumsatz bei einer Selektivität der 2-Keto-L-gulonsäurebildung von 80 % erreicht werden, was einer Produktausbeute von etwa 50 % entsprach. Außerdem wurde gezeigt, dass auch höher konzentrierte Lösungen bis 20 % Sorbose bei gleich bleibendem Mengenverhältnis zwischen Sorbose und

Katalysator eingesetzt werden konnten, ohne dass die Reaktionsgeschwindigkeit und die erzielbare Ausbeute erheblich beeinflusst wurden.

Zur Analytik der Reaktionsgemische wurden in diesem Fall eigens entwickelte konduktometrische und polarographische Methoden verwendet.

Kim et al. berichteten 1991 vom Einsatz von Palladium und Platin auf Kohle als Katalysatoren für die Sorboseoxidation ^[27]. Außer den monometallischen Katalysatoren wurden auch bimetallische Pd-Pt-Katalysatoren sowie verschiedene Zwei- bzw. Dreikomponentensysteme mit Bismut und Blei als zusätzlichen Bestandteilen untersucht.

Dabei zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit der erreichten Selektivität und der katalytischen Aktivität von der Zusammensetzung des Katalysators und den Katalysatorpräparationsbedingungen. Die besten Ergebnisse (63 % Selektivität der 2-Keto-L-gulonsäurebildung bei 79 % Sorboseumsatz) konnten mit einem 10 % Pt/C-Katalysator erzielt werden.

Zur quantitativen Analyse der Reaktionslösungen wurde hier die oben bereits erwähnte Methode von Heyns eingesetzt.

Wenige Jahre später veröffentlichten Baiker et al. die Ergebnisse ihrer umfangreichen Forschungsarbeit auf dem Gebiet der platin- und palladiumkatalysierten Direktoxidation von L-Sorbose mit Sauerstoff ^[153;156;172-175].

Es wurde darauf hingewiesen, dass die bisher verwendeten iodometrischen, konduktometrischen und polarographischen Analysenmethoden unspezifisch und ungenau waren. Somit wurde auch die Zuverlässigkeit aller früheren Ergebnisse angezweifelt, die auf diesen Methoden beruhten ^[153]. Baiker et al. wiesen auf die Problematik der Entstehung von zahlreichen Reaktionsnebenprodukten wie 5-Keto-D-gluconsäure (abgekürzt als 5-KDG) und 2,5-Diketo-D-gluconsäure (2,5-DKG) und weiterhin Produkten der Spaltung des Kohlenstoffgerüsts und der Weiteroxidation der gebildeten Spaltprodukte zu Aldehyden und Carbonsäuren wie beispielsweise Oxalsäure hin, s. Reaktionsschema in Abbildung 6.

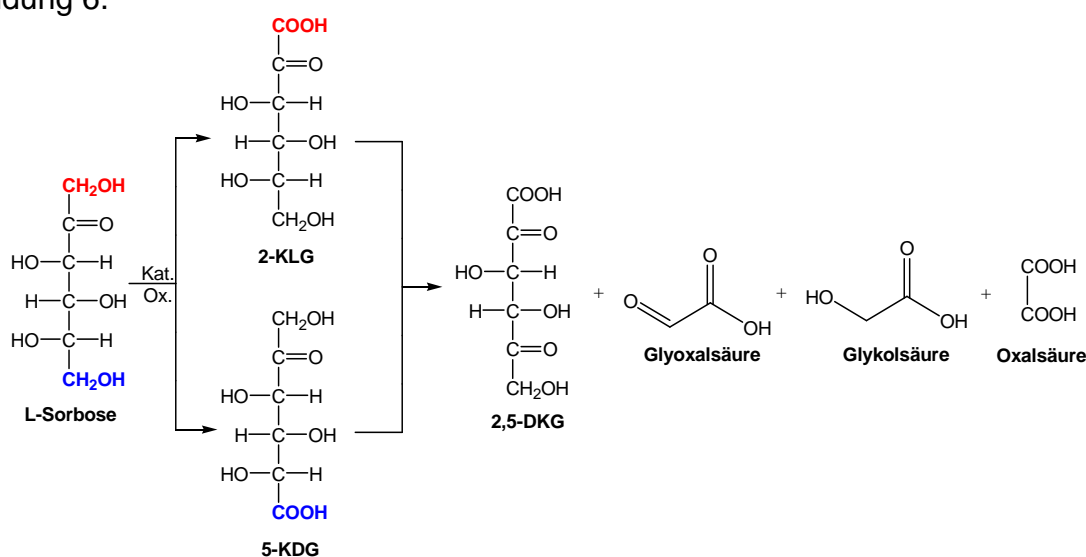


Abbildung 6. Reaktionsschema der edelmetallkatalysierten Oxidation von L-Sorbose mit Angabe von einigen möglichen Nebenprodukten

Baiker et al. betonten die Notwendigkeit der Verwendung einer spezifischen analytischen Methode zur Trennung des Edukts und des gewünschten Reaktionsprodukts von möglichen Nebenprodukten, die eine große Ähnlichkeit zu 2-Keto-L-gulonsäure in ihren Säure-Base- und Redoxeeigenschaften aufweisen können ^[153]. Sie selbst verwendeten aus diesem Grund die HPLC, um L-Sorbose und 2-Keto-L-gulonsäure in den Reaktionsgemischen quantitativ zu bestimmen ^[153;173].

Gerüstet mit den neuen genaueren analytischen Methoden führten die Autoren zahlreiche Untersuchungen durch, die sich vor allem auf den Einfluss der Wahl der aktiven Katalysatorkomponente, des Trägers sowie bestimmter Katalysatorzusätze auf die katalytische Aktivität und die Selektivität der 2-Keto-L-gulonsäurebildung konzentrierten. Zusätzlich wurden die Reaktionsbedingungen für die Oxidation von L-Sorbose optimiert. Ein weiterer wichtiger Punkt war die Suche nach Ursachen einer Katalysatordeaktivierung im Verlauf der Reaktion.

In den Studien von Baiker et al. wurden zuerst kommerziell erhältliche Platin- und Palladiumkatalysatoren auf Aluminiumoxid oder Aktivkohle als Träger untersucht ^[153]. Dabei wurde die beste Selektivität von 67 % bei 58 % Sorboseumsatz mit 5 % Pt auf Aluminiumoxid (Katalysator Code 7004, oder Escat 24, von Engelhard) erreicht. Als optimale Reaktionsbedingungen erwiesen sich eine Temperatur von 50 °C, ein pH-Wert von 7,3 und ein Massenverhältnis zwischen Sorbose und Katalysator von 4 zu 1 bzw. 5 zu 1. Elektrochemische Untersuchungen zeigten außerdem, dass die Reaktion in einem sehr engen Potentialfenster ablief, das einer moderaten Bedeckung der Edelmetalloberfläche mit Sauerstoff entsprach. Deshalb wurde die Reaktion unter kontrolliert sauerstofflimitierten Bedingungen durchgeführt ^[153].

Baiker et al. konnten in ihren Arbeiten mehrere Ursachen der Katalysatordeaktivierung identifizieren ^[153;156;174]. Dazu gehörte eine Blockierung der aktiven katalytischen Zentren durch L-Sorbose zu Beginn der Reaktion und durch verschiedene Reaktionsprodukte im weiteren Verlauf. Im direkten Zusammenhang dazu sollte eine Überoxidation des Edelmetalls durch ein zu hohes Sauerstoffangebot stehen, was ebenfalls zu einem Absinken der Katalysatoraktivität führte. Schließlich erfolgte eine Korrosion der partiell oxidierten aktiven Katalysatorkomponenten und ihre Ablösung von der Trägeroberfläche vor allem unter Mitwirkung der komplexierenden 2-Keto-L-gulonsäure. Letzteres führte zu einer irreversiblen Katalysatordeaktivierung.

Ferner wandelten Baiker et al. die kommerziellen Katalysatoren durch den Einsatz der Promotoren (Bismut und Blei) ^[153;156] und verschiedenen organischen Additiven, die als Modifikatoren bezeichnet wurden ^[156;172;173;175], ab. Die Promotoren erwiesen sich in der Sorboseoxidation als nicht effektiv, weil lediglich die anfängliche Katalysatoraktivität durch ihre Verwendung gesteigert werden konnte und sie sich insgesamt nachteilig auf die Selektivität auswirkten ^[153;156]. Im Gegensatz dazu führte der Einsatz von bestimmten tertiären Aminen und Phosphinen als Katalysatormodifikatoren zu einer deutlichen Verbesserung der Selektivität oder der Aktivität ^[156;172;173;175]. Die Verwendung von stark basischen Modifikatoren führte beispielsweise zu einer bemerkenswerten Aktivitätssteigerung, die aber von einem gleichzeitigen Abfall der Selektivität begleitet wurde.

[156;172;173]. Laut den Autoren dieser Studie beruhte der Anstieg der Aktivität durch die Modifikatoren auf einer lokalen Erhöhung der Basizität direkt am Katalysator. Es wurde von einer exzeptionell hohen Selektivität von 95 % bei 30 % Sorboseumsatz bzw. 80 % bei 50 % Umsatz an einem mit Hexamethylentetramin (HMTA) modifizierten 5 % Pt/C-Katalysator berichtet, was einer Verdoppelung der Selektivität bei deutlich verringerter Aktivität im Vergleich zu dem unmodifizierten Katalysator entsprach [156;172;173]. Zur Erklärung dieses Effekts wurde das Modell eines Oberflächenkomplexes zwischen Platin und HMTA über eines der Stickstoffatome herangezogen. Dieser dreidimensionale Komplex beeinflusste die sterische Anordnung zwischen den aktiven Katalysatorzentren und den L-Sorbosemolekülen in der Art und Weise, dass die bevorzugte räumliche Stellung vorrangig eine Oxidation der Sorbose an der gewünschten Position gestattete. Dieser positive Effekt nahm allerdings bei höheren Umsätzen ab [156].

Hähnlein et al. untersuchten den Einsatz polymerstabilisierter Platinsole zur selektiven Direktoxidation von L-Sorbose [176;177]. Die Reaktionsbedingungen (50 °C, pH 7,3) wurden in Anlehnung an die Arbeiten von Baiker et al. gewählt. Abweichend davon wurde nur am Anfang der Reaktion unter sauerstofflimitierten Bedingungen gearbeitet. Zur Analytik der Reaktionsproben wurde die HPLC verwendet.

Selektivitäten von bis zu 50 % konnten mit den selbst hergestellten Katalysatoren erreicht werden. Als fester Bezugspunkt für den Vergleich der Selektivitäten wurde dabei ein Sorboseumsatz von 30 % verwendet.

An einem PVP-stabilisierten Platinsol, geträgert auf Aluminiumoxid, wurden Langzeitstabilitätsuntersuchungen durchgeführt. Der genannte Katalysator zeigte auch nach dem zwölften wiederholten Einsatz in der Sorboseoxidation eine unverminderte Aktivität und eine Selektivität von 40 % bei 30 % Sorboseumsatz. Erst danach konnten ein Abfall der Aktivität beobachtet und ein Verlust von 36 % der ursprünglichen Platinmenge nach dem vierzehnten Einsatz gemessen werden.

Als Referenz wurde der auch von Baiker et al. untersuchte kommerzielle Platinkatalysator Escat 24 unter den gleichen Reaktionsbedingungen verwendet. Im Gegensatz zu dem langzeitstabilen Pt/PVP-Sol auf Aluminiumoxid war bei dem Escat 24 beim zwölften Einsatz ein Aktivitätsverlust von 78 % im Vergleich zu der ersten Reaktion zu verzeichnen, wobei der Abfall der Aktivität während der ersten vier Einsätze besonders stark war und die Selektivität gleichzeitig von etwa 35 % beim ersten Einsatz auf Werte von 65 - 75 % nach dem vierten Einsatz zunahm. Weiterhin wurde von einem Verlust von 80 % der ursprünglichen Platinmenge des kommerziellen Katalysators Escat 24 bereits nach dem siebten Reaktionseinsatz berichtet. Somit war der von Hähnlein entwickelte PVP-stabilisierte geträgerte Platinkatalysator deutlich langzeitstabiler als der Referenzkatalysator Escat 24.

Auf der Basis dieser Untersuchungsergebnisse wurde darauf geschlossen, dass die Verwendung von kolloidstabilisierenden Polymeren offensichtlich einen Schutz vor irreversiblen Verlust von Platin, der aktiven Katalysatorkomponente, bot [176].

Kurze Zeit später berichteten Sulman et al. von außerordentlich hohen Selektivitäten der 2-Keto-L-gulonsäurebildung beim Einsatz von ähnlichen katalytischen Systemen (polymerstabilisierten Platinnanopartikeln) in der Direktoxidation von L-Sorbose^[178-180]. Dabei wurden Produktausbeuten von bis zu 99 % an verschiedenen polymerstabilisierten Platinkatalysatoren genannt. Außerdem wurde ein neuer Katalysator vorgestellt, bei dem Platin auf einem festen Polymerträger, hypervernetztem Polystyrol (abgekürzt als HPS), fixiert war^[180-184]. Auch bei diesem Katalysator wurden unter optimierten Reaktionsbedingungen (70 °C, pH 7,7) Selektivitäten der Bildung von 2-Keto-L-gulonsäure von fast 100 % bei vollständigem Sorboseumsatz genannt.

In den ersten Arbeiten von Sulman et al. wurde allerdings die bereits wegen ihrer zu geringen Spezifität in Kritik geratene veraltete Methode von Heyns zur quantitativen Bestimmung von 2-Keto-L-gulonsäure verwendet^[182;183]. In den späteren Publikationen, in denen die gleichen hohen Selektivitäten von 93 % und höher präsentiert wurden, wurden entweder keine Aussagen bezüglich der Analytik getroffen^[180], oder die gemachten Angaben enthielten keine ausreichenden Informationen über die verwendeten GC- und HPLC-Analysenmethoden^[184]. Somit ist eine Überprüfung der Zuverlässigkeit dieser Methoden nicht möglich. All das gibt Anlass zur Frage, ob die von Sulman et al. publizierten Daten hinsichtlich der Selektivitäten wirklich aussagekräftig sind.

In Tabelle 1 sind die wichtigsten oben beschriebenen Literaturdaten nochmals zusammengefasst, um einen schnellen Überblick zu ermöglichen.

Tabelle 1. Wichtigste Literaturergebnisse der edelmetallkatalysierten selektiven Direktoxidation von L-Sorbose zu 2-Keto-L-Gulonsäure im Überblick

Forscher	Ergebnisse*	Verwendete Analytik	Referenz
Dalmer, Heyns	Y = 50 %	Schmelzpunkt und Drehwinkel nach Isolierung	[169]
Heyns	S = 60 % bei X = 90-95 %	Methode nach Heyns	[56]
Lengyel-Meszaros et al.	S = 80 % bei X = 60 %	Konduktometrie, Polarographie	[171]
Kim et al.	S = 63 % bei X = 79 %	Methode nach Heyns	[27]
Baiker et al.	S = 67 % bei X = 58 % (Katalysator nicht modifiziert) S = 95 % bei X = 30 % (modifizierter Katalysator)	HPLC	[153;156;172;173;175]
Hähnlein	S = 50 % bei X = 30 %	HPLC	[176]
Sulman et al.	S bis zu 99 % bei X = 100 %	GC/Methode nach Heyns, GC/HPLC oder keine Angabe	[178-184]

* Y: Ausbeute an 2-Keto-L-gulonsäure, S: Selektivität der Bildung von 2-Keto-L-gulonsäure, X: Umsatz von L-Sorbose ($Y = S \cdot X : 100$ [%])

4. Experimentelles

Die Liste aller verwendeten Geräte und Chemikalien befindet sich im Anhang. Darüber hinaus wird bei der Katalysatorherstellung und bei der Durchführung der Reaktionen deionisiertes Wasser mit einer Leitfähigkeit $\kappa < 5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ verwendet. Für analytische Anwendungen wird hochreines Wasser (Millipore) eingesetzt.

4.1. Katalysatorträger

Zur Katalysatorherstellung werden verschiedene pulverförmige Träger verwendet. Dabei handelt es sich um zwei Aluminiumoxidpulver der Fa. Sasol, Puralox KR-90 ($\delta/\tau\text{-Al}_2\text{O}_3$) und Puralox SCFa-90 ($\gamma/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$), unterschiedliche Typen von Böhmit-Aluminiumoxid-Systemen desselben Herstellers sowie weitere schwerlösliche Metalloxide verschiedener Anbieter. Weiterhin werden ein anorganisches Salz (Bariumsulfat) und zwei Typen von Aktivkohle als Katalysatorträger getestet. Darüber hinaus wird ein Polymerträger, HPS (hypervernetztes Polystyrol) MN-270 der Fa. Purolite, verwendet. Bis auf Böhmit und Aktivkohle werden alle Träger wie erhalten zur Katalysatorherstellung eingesetzt.

Böhmit ist ein Aluminiumoxidhydroxid ($\text{AlO}(\text{OH})$) und kann durch Calcinieren in γ -Aluminiumoxid überführt werden^[185]. Das Calcinieren der auf Böhmit basierenden Trägerpulver erfolgt durch dreistündiges Erhitzen bei 550 °C vor Benutzung zur Katalysatorpräparation.

Bei Verwendung von Aktivkohle als Träger wird diese vor Benutzung zur Katalysatorpräparation 20 Stunden in wässriger Salzsäure ($6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) gerührt, danach abfiltriert, sorgfältig gewaschen und getrocknet.

Die in dieser Arbeit am häufigsten verwendeten Träger sind das Aluminiumoxid Puralox KR-90 von Sasol sowie ein Ceroxidträger der Fa. Chempur. Einige Eigenschaften dieser Träger sind in Tabellen 2 und 3 zusammengefasst.

Tabelle 2. Eigenschaften von Aluminiumoxid Puralox KR-90 der Fa. Sasol laut Analysenzertifikat des Herstellers (Ladungsnullpunkt aus der Literatur)

Parameter	
Al_2O_3 -Gehalt	97,5 %
Spezifische Oberfläche (BET)	$89,0 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
Porenvolumen	$0,63 \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$
Porendurchmesser	24,8 nm
Kornverteilung: < 25 μm	26,8 %
< 45 μm	54,0 %
< 90 μm	95,6 %
Ladungsnullpunkt von Al_2O_3 (Literatur ^[132;186])	pH 8 - 10

Tabelle 3. Eigenschaften von Ceroxid (99,9 %) der Fa. Chempur laut Angabe des Anbieters oder nach experimenteller Bestimmung (mit * gekennzeichnet) bzw. aus der Literatur

Parameter	
Reinheit	99,9 %
Spezifische Oberfläche (BET)*	$4,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
Porenvolumen*	$0,27 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$
Porendurchmesser*	220 nm
Kornverteilung*: < 25 μm	22,0 %
< 50 μm	68,6 %
< 80 μm	88,8 %
< 100 μm	96,6 %
Ladungsnullpunkt von CeO_2 (Literatur ^[187])	pH 6,75
Ladungsnullpunkt* (Kapitel 4.1.1)	pH 4,3

4.1.1. Bestimmung des Ladungsnullpunktes von Ceroxid

Die Bestimmung des Ladungsnullpunktes (engl. *Point of Zero Charge*, PZC) von Ceroxid erfolgt entsprechend einer in der Literatur beschriebenen Methode ^[77] durch Messung der pH-Gleichgewichtswerte von wässrigen CeO_2 -Suspensionen mit unterschiedlich eingestellten pH-Anfangswerten.

Für die Messungen wird zunächst der pH-Wert des deionisierten Wassers (jeweils 25 ml), in dem später das Trägermaterial suspendiert wird, mit Salzsäure ($1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) oder Natronlauge ($1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) eingestellt. Dieser pH-Anfangswert wird dabei in einem Bereich zwischen 1 und 13 variiert. Danach werden jeweils 20 g CeO_2 (99,9 % Reinheit, Fa. Chempur) in den vorbereiteten Wasserproben suspendiert.

Nach dem Ansetzen wird die Suspension 24 Stunden bei Raumtemperatur in verschlossenen Gefäßen gerührt. Danach werden die pH-Gleichgewichtswerte gemessen. Die Auswertung erfolgt durch Auftragung der pH-Endwerte gegen die pH-Anfangswerte. Aus dem resultierenden Graphen kann der pH-Wert abgelesen werden, der dem Ladungsnullpunkt des Trägers entspricht (pH_{PZC}). In einem breiten pH-Anfangswertebereich wird immer der gleiche pH-Gleichgewichtswert erreicht, das heißt, die Kurve weist ein Plateau auf. Dieser Gleichgewichtswert entspricht dem pH_{PZC} des Trägers.

4.2. Katalysatorpräparation

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Gold-, Platin- und Gold-Platin-Bimetallkatalysatoren für den Einsatz in der selektiven Direktoxidation von L-Sorbose zu

2-Keto-L-Gulonsäure werden unter Verwendung von zwei unterschiedlichen Präparationsmethoden hergestellt. Zum einen wird die *Incipient-Wetness*-Methode (nachfolgend als IW abgekürzt) und zum anderen die Methode der Nassimprägnierung (abgekürzt NIMP) angewendet. Basierend auf einer Standardpräparationsprozedur für jede der beiden Methoden werden einzelne Präparationsparameter nacheinander variiert. Die Standardprozeduren und deren Varianten werden im Folgenden vorgestellt. Wenn nicht anders vermerkt, werden die Katalysatoren aber mit der Standardmethode hergestellt.

Die in den nachfolgenden Abschnitten dieser Arbeit verwendeten Kurzbezeichnungen der Katalysatoren enthalten alle relevanten Angaben, angefangen mit der Nennung des enthaltenen Edelmetalls, dem Gesamtgehalt an Edelmetallen und bei Bimetallkatalysatoren der Angabe des Massenverhältnisses zwischen den einzelnen Metallen über das verwendete Trägermaterial bis zu den Details der Präparation (Methode, evtl. pH-Wert, Temperatur, Dauer der Präparationsschritte, verwendetes Reduktionsmittel etc.). Die Katalysatorkurzbezeichnungen werden später noch an einigen Beispielen erläutert.

Außer den selbst präparierten Katalysatoren wird vor allem zu Vergleichszwecken ein kommerzieller Platin-Aluminiumoxid-Katalysator in einigen Versuchsreihen verwendet. Hierbei handelt es sich um den Katalysator 5 % Pt-Al₂O₃, Bezeichnung des Herstellers 5 % Pt AP RD Code 286064 (BASF), früher unter dem Namen Escat 24, oder Katalysatorcode 7004, der Fa. Engelhard bekannt. Der gleiche Katalysator wurde bereits von der Forschergruppe Baiker et al. in der Direktoxidation von L-Sorbose untersucht und auch von Hähnlein als Vergleichskatalysator eingesetzt, vgl. Kapitel 3.4.1.1. Zusätzlich wird im Rahmen der Vorversuche ein Platin-HPS Katalysator nach der von Sulman et al. beschriebenen Methode hergestellt und getestet, s. ebenfalls Kapitel 3.4.1.1.

4.2.1. IW-Methode (*Incipient Wetness*)

Als Standard-IW-Methode wird die nachfolgend beschriebene Prozedur zur Herstellung eines 1 % AuPt-50:50-Al₂O₃-IW Katalysators definiert. Die Katalysatorkurzbezeichnung bedeutet, dass der Katalysator insgesamt 1 % Edelmetall (Gold und Platin zusammen) in einem Massenverhältnis zwischen Gold und Platin von 50:50 enthält. Der verwendete Träger ist Aluminiumoxid. Die Abkürzung „IW“ ohne weitere Angaben bedeutet außerdem, dass der Katalysator nach der Standard-IW-Methode präpariert wird.

Für die Herstellung von 5 g eines 1 % AuPt-50:50-Al₂O₃-IW Katalysators werden 0,05 g festes Tetrachlorogoldsäurehydrat (HAuCl₄·x H₂O, Goldgehalt 50 %, Fa. Chempur) zusammen mit 0,0625 g festem Hexachloroplatinsäurehydrat (H₂PtCl₆·x H₂O, Plattingehalt 40 %, Fa. Chempur) in 2,5 ml deionisiertem Wasser frisch aufgelöst. Diese Lösung wird tropfenweise unter intensivem Mischen in einem Achatmörser zu 4,95 g Aluminiumoxidpulverträger Puralox KR-90 der Fa. Sasol zugegeben, bis die gesamte Lösung verbraucht ist. Das Volumen der Imprägnierlösung entspricht dabei in etwa dem Porenvolumen des Trägermaterials (0,63 ml·g⁻¹).

Der auf diese Weise erhaltene Katalysatorvorläufer wird in einem Trockenschrank über Nacht bei 70 °C getrocknet und anschließend in einem Röhrenofen 2 Stunden lang bei 250 °C in einem Formiergasstrom (5 % (V/V) Wasserstoff in Stickstoff) bei einer Gasflussrate von 2 l·min⁻¹ reduziert.

Ausgehend von dieser IW-Standardprozedur werden außerdem folgende Parameter variiert, um deren Einfluss auf die Eigenschaften des resultierenden Katalysators beim Einsatz in der Oxidation von L-Sorbose zu untersuchen:

- Massenverhältnis zwischen Gold und Platin bei gleichem Gesamtgehalt an Edelmetall; Schrittweise Erhöhung des Platinanteils von null (reiner Goldkatalysator) auf hundert (monometallischer Platinkatalysator) Prozent
- Gesamtgehalt an Edelmetallen bei gleichem Massenverhältnis zwischen Gold und Platin (50:50)

4.2.2. NIMP-Methode (Nassimprägnierung)

Die hier beschriebene Prozedur zur Herstellung eines 1 % AuPt-50:50-Al₂O₃-NIMP Katalysators wird als Standard-NIMP-Methode definiert. Die Katalysatorkennzeichnung bedeutet, dass der Katalysator auf dem Träger insgesamt 1 % Edelmetall (Gold und Platin zusammen) in einem Massenverhältnis zwischen Gold und Platin von 50:50 enthält. Der verwendete Träger ist Aluminiumoxid. Der Katalysator wird nach der Standard-NIMP-Methode hergestellt.

Für die Herstellung von 5 g eines 1 % AuPt-50:50-Al₂O₃-NIMP Katalysators werden 4,95 g Aluminiumoxidpulverträger Puralox KR-90 der Fa. Sasol in 85 ml deionisiertem Wasser bei Raumtemperatur suspendiert. 5 ml einer Sammlösung von Tetrachlorogoldsäurehydrat (HAuCl₄·x H₂O, Goldgehalt 50 %, Fa. Chempur) in deionisiertem Wasser mit einem Goldgehalt von 5 g·l⁻¹ und 6,25 ml einer Stammlösung von Hexachloroplatinsäurehydrat (H₂PtCl₆·x H₂O, Plattingehalt 40 %, Fa. Chempur), ebenfalls in Wasser, mit einem Plattingehalt von 4 g·l⁻¹ werden gemischt und der intensiv gerührten Suspension zugefügt.

Nach 45minütigem Rühren werden 0,13 g Natriumborhydrid (ein 15facher stöchiometrischer Überschuss bezogen auf die zu reduzierende Menge von Au(III) und Pt(IV)) in etwa 5 ml Wasser gelöst und zu der Suspension hinzugegeben. Nach beendeter Gasentwicklung wird der Katalysator durch eine Glasfritte (Porosität 4) abfiltriert, mit warmem Wasser von 50-60 °C gewaschen und über Nacht in einem Trockenschrank bei 70 °C getrocknet.

Ausgehend von dieser NIMP-Standardprozedur werden folgende Parameter variiert, um deren Einfluss auf die Eigenschaften des resultierenden Katalysators beim Einsatz in der Oxidation von L-Sorbose zu untersuchen:

- Massenverhältnis zwischen Gold und Platin bei gleichem Gesamtgehalt an Edelmetall; Schrittweise Erhöhung des Platinanteils von null (reiner Goldkatalysator) auf hundert Prozent (monometallischer Platinkatalysator)
- Gesamtgehalt an Edelmetall bei gleichem Massenverhältnis zwischen Gold und Platin (50:50)
- Wahl des Trägers (verschiedene Aluminiumoxide und andere anorganische Stoffe)
- Imprägnierdauer und Temperatur während der Imprägnierung
- pH-Wert der Imprägnierlösung
- Menge und Art der Zugabe von Natriumborhydrid
- Andere Reduktionsmittel und Kombinationen verschiedener Reduktionsmittel sowie Menge und Dauer der einzelnen Reduktionsschritte

Einige Varianten der NIMP-Methode werden etwas genauer beschrieben.

Variation des pH-Wertes während der Imprägnierung

Für die Untersuchung des Einflusses des pH-Wertes während der Katalysatorpräparation werden verschiedene pH-Werte in einem weiten Bereich zwischen stark sauer und stark alkalisch durch Zugabe der Salzsäure ($2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) oder Natronlauge ($0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) zur Trägersuspension eingestellt und während der gesamten Dauer der Imprägnierung beobachtet. Nach der Säure- oder Basenzugabe wird die Suspension zunächst 10 Minuten lang gerührt. Anschließend werden die Lösungen der Edelmetallverbindungen zugegeben. Dafür werden einerseits wie in der Standardpräparationsprozedur vorher angesetzte Stammlösungen der Tetrachlorogoldsäure und der Hexachloroplatinsäure verwendet, andererseits wird eine zusätzliche Versuchsreihe mit direkt vor Gebrauch frisch hergestellten Lösungen durchgeführt. Die Imprägnierdauer beträgt in allen Fällen 20 Minuten.

Eine Übersicht über die entsprechenden Katalysatoren mit Angabe der am Ende der Imprägnierung gemessenen pH-Werte ist in Tabellen 4 und 5 zu finden.

Tabelle 4. Katalysatoren zur Untersuchung des Einflusses des pH-Wertes während der Nassimprägnierung unter Gebrauch von frisch angesetzten Lösungen der Gold- und der Platinkomponente

pH-Wert am Ende der Imprägnierung	Volumen der HCl-Lösung, $2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ [ml]	Volumen der NaOH-Lösung, $0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ [ml]
0,9	1	-
1	0,5	-
1,6	0,1	-
1,7	-	-
1,8	-	0,1
2,3	-	2
3,6	-	3
4,5	-	3,5
5,5	-	4

Fortsetzung Tabelle 4.

pH-Wert am Ende der Imprägnierung	Volumen der HCl-Lösung, $2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ [ml]	Volumen der NaOH-Lösung, $0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ [ml]
9	-	5
9,6	-	6
9,9	-	7
10,2	-	10
10,4	-	15

Tabelle 5. Katalysatoren zur Untersuchung des Einflusses des pH-Wertes während der Nassimprägnierung unter Gebrauch von Stammlösungen der Gold- und der Platinkomponente

pH-Wert am Ende der Imprägnierung	Volumen der HCl-Lösung, $2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ [ml]	Volumen der NaOH-Lösung, $0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ [ml]
1,7	1	-
2,4	-	-
2,5	-	1
2,6	-	2
3,8	-	3
4,3	-	3,5
4,9	-	4
7,9	-	5
9,5	-	6

Nach der Imprägnierung findet eine Reduktion mit Natriumborhydrid statt. Abweichend von der Standardpräparationsprozedur wird Natriumborhydrid in Natronlauge gelöst, wenn die Katalysatorpräparation unter Zugabe von Salzsäure stattfindet. Die NaOH-Menge ist dabei äquimolar zur verwendeten HCl-Menge.

Außerdem soll festgestellt werden, welche Anteile von Gold und Platin relativ zu den insgesamt eingesetzten Mengen in Abhängigkeit vom pH-Wert der Imprägnierlösung auf dem Träger (CeO_2) am Ende der Imprägnierung vor der Reduktion adsorbiert werden. Dazu werden Katalysatoren bei unterschiedlichen pH-Werten wie oben beschrieben hergestellt, mit dem Unterschied, dass keine Reduktion am Ende der Imprägnierung durchgeführt wird.

Der Feststoff wird nach der Imprägnierung mit einer Glasfritte abgetrennt und ohne Waschen im Trockenschrank über Nacht bei 70°C getrocknet. Das Filtrat (Imprägnierlösung) wird aufgefangen und auf 250 ml aufgefüllt. Der Feststoff wird zur späteren Analyse aufgeschlossen. Sowohl der aufgelöste Feststoff als auch die Imprägnierlösung werden mittels ICP-Spektrometrie hinsichtlich ihrer Au- und Pt-Gehalte analysiert.

Andere Reduktionsmittel als NaBH_4 und Kombinationen verschiedener Reduktionsmittel

In der Standardpräparationsprozedur nach der NIMP-Methode wird ein 15facher stöchiometrischer Überschuss des zur vollständigen Reduktion der eingesetzten Menge von Au(III) und Pt(IV) benötigten Reduktionsmittels (NaBH_4) benutzt. Bei der Verwendung anderer Reduktionsmittel in Kombination mit Natriumborhydrid wird das schwächere Reduktionsmittel in einem 1,67fachen (Natriumcitrat) oder einem 5fachen (Ameisensäure und D-Glucose) molaren Überschuss bezogen auf die Stoffmenge der Redox-Äquivalente von Gold und Platin benutzt. Natriumborhydrid wird dabei in einem 5fachen stöchiometrischen Überschuss eingesetzt.

Dazu wird nach 45 Minuten Nassimprägnierung bei 80 °C zuerst das schwächere Reduktionsmittel zugegeben, und nach einer weiteren Zeit (5 - 30 Minuten) bei gleicher Temperatur wird das stärkere Reduktionsmittel Natriumborhydrid hinzugefügt. Darüber hinaus wird die Reduktion mit Natriumcitrat in Kombination mit Natriumborhydrid eingehender untersucht. Dabei werden die Mengen an Natriumcitrat und Natriumborhydrid sowie die Dauer der Citratreduktion vor der NaBH_4 -Zugabe variiert. Weiteres Vorgehen entspricht jeweils der NIMP-Standardprozedur.

4.2.3. Herstellung eines Platin-HPS-Katalysators nach Sulman et al.

Die Herstellung des von Sulman et al. untersuchten Katalysators 1,72 % Pt-HPS (Platin auf hypervernetztem Polystyrol MN-270 der Fa. Purolite als Träger) erfolgt entsprechend der Literatur ^[184]. Für die Präparation von 15 g Katalysator werden 0,645 g Hexachloroplatinsäurehydrat ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, Platingehalt 40 %, Fa. Chempur) in 30 ml Tetrahydrofuran gelöst und zu 14,74 g HPS MN-270 dazugegeben. Die Mischung wird 10 Minuten lang gerührt und anschließend 24 Stunden bei 70 °C getrocknet. Danach wird der Katalysatorvorläufer wie in der Literatur beschrieben ohne vorherige Reduktion zur Oxidation von L-Sorbose verwendet ^[184].

4.3. Oxidation der L-Sorbose

Die katalytische Oxidation der L-Sorbose wird unter Atmosphärendruck sowie unter höheren Gasdrücken durchgeführt.

4.3.1. Oxidation der L-Sorbose unter Atmosphärendruck

Die Oxidation von L-Sorbose unter Atmosphärendruck wird in einem doppelwandigen temperierbaren Glasreaktor mit einem Gesamtvolumen von 150 ml mit einem Rückflusskühler durchgeführt. Die Reaktionssuspension wird mit Hilfe eines Magnetrührers gerührt ($1000 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$). Die Temperatur während der Reaktion wird unter Verwendung eines Thermostaten konstant gehalten. Die Kontrolle und die Einstellung des gewünschten pH-Wertes der Reaktionsmischung erfolgt durch Zugabe von Natronlauge

mit Hilfe eines automatischen Titrators TitroLine alpha plus der Fa. Schott, der mit einer pH-Elektrode SteamLine SL 80-120 (Fa. Schott) ausgestattet ist. Die Steuerung der Titration und die Aufnahme der Daten erfolgen über einen PC mit dem Programm Titr-Soft 2.6 der Fa. Schott. Eine Skizze der verwendeten Apparatur ist in Abbildung 7 zu sehen.

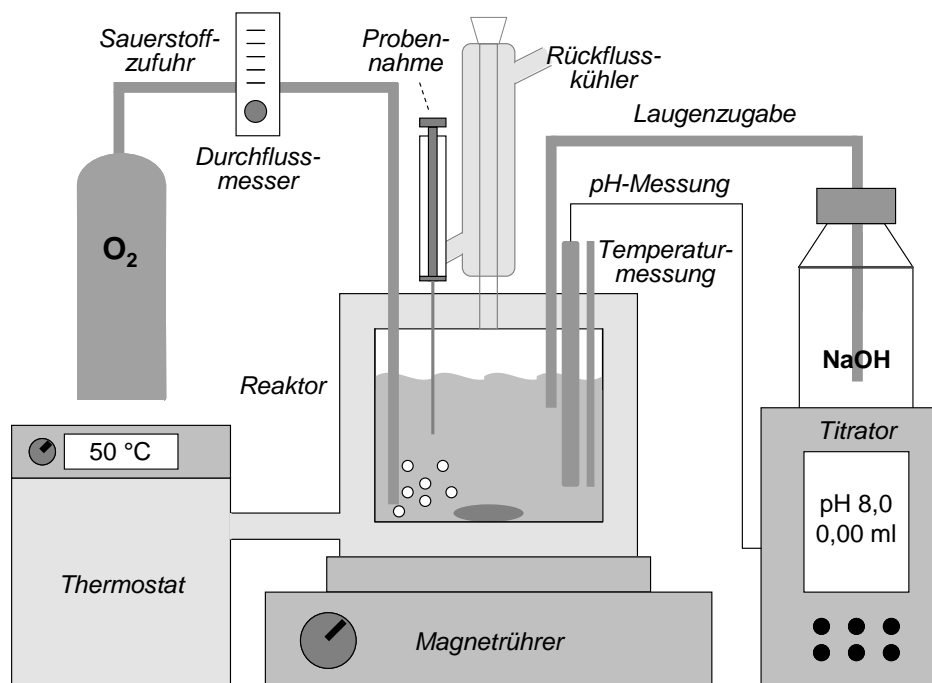


Abbildung 7. Skizze der Apparatur zur katalytischen Oxidation von L-Sorbose unter Atmosphärendruck

Gewöhnlich werden Sauerstoff oder sauerstoffhaltige Gasgemische als Oxidationsmittel verwendet. Das Gas wird mit einer konstanten Flussrate von $500 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ durch eine Glasfritte in die Suspension eingeleitet. Der Sauerstofffluss wird mit Hilfe eines Rotameters gemessen und eingestellt.

Üblicherweise wird bei der Durchführung der Versuche der Katalysator zuerst im Großteil des abgemessenen deionisierten Wassers (insgesamt 100 ml) im Reaktor suspendiert und unter Rühren auf die gewünschte Temperatur erwärmt. Die benötigte Menge der L-Sorbose wird dann in einem Teil des restlichen Wassers gelöst, zur Suspension in den Reaktor gegeben und mit dem übrigen Wasser nachgespült. Bei besonders hohen Sorboseanfangskonzentrationen ist die Reihenfolge der Zugabe umgekehrt, d.h., zuerst wird L-Sorbose in Wasser im Reaktor gelöst und dann wird der Katalysator zugegeben. Sofort nach dem Zusammenfügen der L-Sorbose und des Katalysators werden die Sauerstoffzugabe und die Titration gestartet.

Im Verlauf der Reaktion werden regelmäßig Proben der Reaktionslösung mit einem Volumen von etwa 0,25 ml entnommen, mit Hilfe eines Spritzenfilters (Phenex RC Membran, Porengröße $0,2 \mu\text{m}$, Fa. Phenomenex) vom Katalysator abgetrennt und später mit Hilfe der HPLC analysiert. Die Verdünnung der Reaktionslösung durch die zugegebene

NaOH-Lösung wird bei den Probennahmen und bei der Konzentrationsbestimmung berücksichtigt.

Die Reaktion wird meistens nach etwa 400 Minuten abgebrochen. Bei besonders schnellem Reaktionsverlauf erfolgt der Abbruch schon früher und der Zeitpunkt richtet sich nach dem Verlauf der Titrationskurve und nach der Menge der zugegebenen Lauge. Einige ausgewählte Versuche verlaufen über einen längeren Zeitraum von etwa 24 Stunden oder noch länger.

Folgende Reaktionsbedingungen werden als Standardreaktionsbedingungen definiert:

Anfangskonzentration der L-Sorbose (wässrige Lösung)	100 mmol·l ⁻¹
Gesamtkonzentration der Edelmetalle in der Reaktionsmischung	0,4 g·l ⁻¹
Temperatur	50 °C
pH-Wert	8
Gasflussrate	500 ml·min ⁻¹
Konzentration der NaOH-Lösung	1 mol·l ⁻¹
Reaktionsansatz (Volumen)	100 ml

Sofern nicht anders vermerkt, wird die Oxidation von L-Sorbose unter diesen Standardbedingungen durchgeführt. Ausgehend von den Standardreaktionsbedingungen werden folgende Parameter variiert, um deren Einfluss auf die erreichte Selektivität und die Geschwindigkeit der Umsetzung zu untersuchen:

- pH-Wert
- Temperatur
- Anfangskonzentration der L-Sorbose und Konzentration des Katalysators
- Wasserstoffperoxid statt Sauerstoff als Oxidationsmittel
- Sauerstoffpartialdruck

Im Falle der Verwendung von Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel wird eine 30 % wässrige H₂O₂-Lösung (Riedel-de Haën) mittels einer Spritzenpumpe (Fa. kdScientific) automatisch mit einer konstanten Dosierate von 2 ml·h⁻¹ zugegeben. Die Zugabegeschwindigkeit wird so gewählt, dass die theoretisch benötigte stöchiometrische Menge des Oxidationsmittels H₂O₂ für den vollständigen Umsatz der vorliegenden Menge von L-Sorbose zu 2-Keto-L-gulonsäure innerhalb einer Stunde Reaktionszeit zugefügt wird. Wenn nicht anders angegeben, werden dabei die übrigen Standardreaktionsbedingungen übernommen.

4.3.2. Oxidation der L-Sorbose unter erhöhtem Druck

Die Oxidation von L-Sorbose unter erhöhtem Druck wird in einem doppelwandigen temperierbaren an einen Thermostaten angeschlossenen Edelstahlreaktor mit einem Gesamtvolumen von 500 ml in Reaktionsansätzen von 350 ml durchgeführt. Der Reaktordeckel ist mit einem Thermoelement (Pt100 Vierdraht-Temperaturfühler, Fa. Greisinger electronic), einem Gaseinlassanschluss und einem Auslassanschluss, beide mit Nadelventilen, sowie einer Öffnung zur Probenentnahme mit Steigrohr und Nadelventil ausgestattet. Alle genannten Teile des Reaktors bestehen aus Edelstahl. Weiterhin sind ein Drucksensor (GMSD, Fa. Greisinger electronic), eine druckbeständige gelgefüllte pH-Elektrode (SteamLine SL 80-120, Fa. Schott), ein Anschluss für die Zugabe der NaOH-Lösung und ein Rührer in den Deckel eingebaut.

Der pH-Wert der Reaktionssuspension wird durch Zugabe von Natronlauge ($2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) unter Verwendung einer Pro-Minent-Dulcometer PHD Titrationseinheit der Fa. ProMinent eingestellt, die mit einem Gegendruck- / Überströmventil DHV-S-DL der Fa. ProMinent ausgestattet ist. Der Verbrauch der NaOH-Lösung wird durch eine Waage (Kern PLS-4000-2 der Fa. Kern & Sohn) kontrolliert.

Sauerstoff oder Druckluft werden durch den Gaseinlassanschluss in den Reaktor eingeleitet. Der Gasdruck im Reaktor wird mit einem digitalen Druckmesser (GMH 3110 der Fa. Greisinger electronic) kontrolliert und mit Hilfe eines Druckminderers auf den gewünschten Wert eingestellt. Alternativ wird das Gas unter Atmosphärendruck in einem offenen System in die Reaktionsmischung mit einer Flussrate von $500 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ eingeleitet.

Die Temperatur im Reaktor wird mit einem Präzisionsthermometer (GMH 3710 der Fa. Greisinger electronic) überwacht. Gerührt wird die Reaktionsmischung mit Hilfe eines im Hause angefertigten Begasungsrührers mit einem Gasauslassteil aus Teflon. Der Begasungsrührer ist an einem Edelstahlrohr befestigt, das über eine Permanent-Magnetkupplung mit einem Laborrührer (IKA RW 16 basic, Fa. IKA Labortechnik) verbunden ist. Die Umdrehungszahl wird auf 1000 min^{-1} eingestellt.

Eine Skizze der verwendeten Apparatur ist in Abbildung 8 gezeigt.

Bei der Reaktionsdurchführung wird der Reaktor gleich nach dem Beladen mit gelöster L-Sorbose und dem Katalysator verschlossen und an den Thermostaten angeschlossen. Nach dem Öffnen der Gasleitung zum Reaktor hin wird sofort die Titration gestartet. Auch bei diesen Versuchen werden regelmäßig Proben der Reaktionslösung entnommen, mit Hilfe eines Spritzenfilters (Phenex RC Membran, Porengröße $0,2 \mu\text{m}$, Fa. Phenomenex) vom Katalysator abgetrennt und später mit Hilfe der HPLC analysiert. Die Verdünnung der Reaktionslösung durch die zugegebene NaOH-Lösung wird bei den Probennahmen und bei der Konzentrationsbestimmung berücksichtigt. Die Bestimmung des Zeitpunkts für den Abbruch der Reaktion erfolgt nach den gleichen Gesichtspunkten wie bereits im Kapitel 4.3.1 beschrieben.

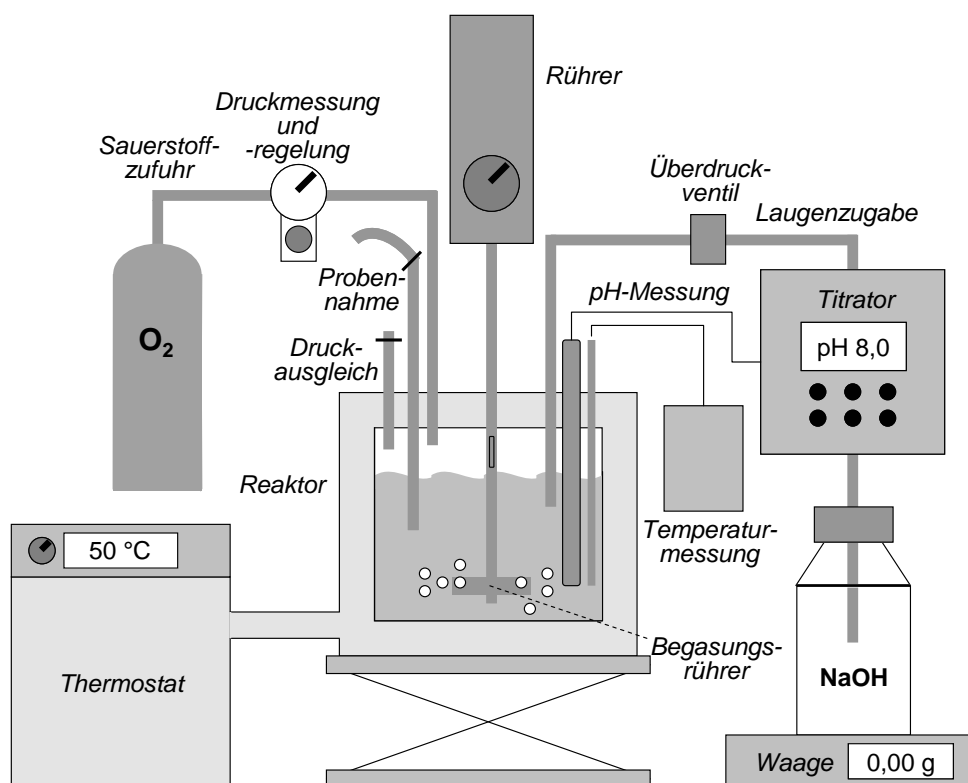


Abbildung 8. Skizze der Apparatur zur katalytischen Oxidation von L-Sorbose unter erhöhtem Druck

4.3.3. Aktivierung des Referenzkatalysators Escat 24

Der kommerzielle Katalysator 5 % Pt-Al₂O₃, Bezeichnung des Herstellers 5 % Pt AP RD Code 286064 (BASF), frühere Namen Escat 24, oder Katalysatorcode 7004, der Fa. Engelhard, weiterhin als Escat 24 genannt, bedarf einer Aktivierung vor seinem Einsatz in der Umsetzung von L-Sorbose. Deshalb wird der Katalysator unmittelbar vor Beginn der Reaktion in deionisiertem Wasser suspendiert und unter Rühren durch Einleiten eines Wasserstoffgasstroms in die Suspension 6 Minuten lang reduziert.

4.3.4. Untersuchung der Katalysatorlangzeitstabilität

Zur Untersuchung der Langzeitstabilität wird ein und derselbe Katalysator in einer Serie aus mehreren Einsätzen in der Oxidation von L-Sorbose unter Standardreaktionsbedingungen verwendet. Nach jeder Reaktion wird der Katalysator durch eine Glasfritte (Porosität 4) abgetrennt, meistens mit deionisiertem Wasser (50 ml) gewaschen und bis zum nächsten Einsatz aufbewahrt. Die Lagerung erfolgt wahlweise bei 70 °C im Trockenschrank, im feuchten Zustand oder in Wasser suspendiert bei Raumbedingungen. Der getrocknete Katalysator wird vor jedem erneuten Einsatz gewogen, um die Katalysatorverluste zu erfassen und die Reaktionsansätze an die neue Katalysatormenge anzupassen.

4.4. Stabilität von L-Sorbose und 2-Keto-L-gulonsäure unter Reaktionsbedingungen

Die Stabilität der L-Sorbose und des gewünschten Reaktionsprodukts 2-Keto-L-gulonsäure unter Standardreaktionsbedingungen mit und ohne Katalysator und Oxidationsmittel werden getestet, um eine Aussage bezüglich des Einflusses der gewählten Bedingungen auf eine eventuelle Bildung von Reaktionsnebenprodukten zu treffen. Für diese Stabilitätsuntersuchungen werden die Katalysatoren 1 % AuPt-50:50-Al₂O₃-IW und 5 % AuPt-50:50-CeO₂-NIMP 45 min 80 °C Citrat 5 min / NaBH₄ verwendet. Die Tests dauern jeweils etwa sechs Stunden, wobei jede Stunde eine Probe zur HPLC-Analyse entnommen wird. Dabei werden die Tests mit dem Katalysator 1 % AuPt-50:50-Al₂O₃-IW bei Anfangskonzentrationen der L-Sorbose und der 2-Keto-L-gulonsäure von jeweils ca. 100 mmol·l⁻¹ unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

- L-Sorbose / pH 8 / 50 °C
- 2-Keto-L-gulonsäure / pH 8 / 50 °C
- 2-Keto-L-gulonsäure / pH 8 / 50 °C / O₂
- 2-Keto-L-gulonsäure / pH 8 / 50 °C / Zugabe von H₂O₂
- 2-Keto-L-gulonsäure / pH 8 / 50 °C / Katalysator
- 2-Keto-L-gulonsäure / pH 8 / 50 °C / O₂ / Katalysator
- 2-Keto-L-gulonsäure / pH 8 / 50 °C / H₂O₂ / Katalysator

Zusätzlich wird die Stabilität der 2-Keto-L-gulonsäure unter Standardreaktionsbedingungen (pH 8 / 50 °C / O₂ / Katalysator) und bei einem weiteren pH-Wert (pH 5) unter ansonsten gleichen Bedingungen mit dem Katalysator 5 % AuPt-50:50-CeO₂-NIMP 45 min 80 °C Citrat 5 min / 5 NaBH₄ bei einer Anfangskonzentration der 2-Keto-L-gulonsäure von 50 mmol·l⁻¹ getestet.

4.5. Analytik

4.5.1. HPLC

Die Bestimmung der Konzentrationen von L-Sorbose und 2-Keto-L-gulonsäure erfolgt mittels HPLC. Das verwendete HPLC-System ist mit einer Pumpe (LC-10AT), einem Autosampler (SIL-10A), einem RI-Detektor (RID-5A) der Fa. Shimadzu, einem UV-Detektor (S 3310) der Fa. Sykam und einem Säulenofen (Jetstream 2) der Fa. Techlab ausgestattet. Die Steuerung des Systems und die Datenauswertung erfolgen über einen PC mit dem Programm LC-10 der Fa. Shimadzu.

Die analytische HPLC-Säule Aminex HPX-87H der Fa. Bio-Rad mit einer Länge von 300 mm und einem Durchmesser von 7,8 mm wird zur Trennung der in den Reaktionsproben enthaltenen Substanzen verwendet. In der Anfangsphase der Arbeit wird eine einzelne HPLC-Säule eingesetzt, die mit einer langsamen Laufmittelflussrate betrieben

wird. Später werden zwei hintereinander geschaltete Säulen mit einer höheren Flussrate verwendet, um die Trennleistung zu verbessern. Die Analysenbedingungen sind:

Laufmittel	H ₂ SO ₄ 5 mmol·l ⁻¹ (wässrige Lösung)
Flussrate	0,15 ml·min ⁻¹ bei einer HPLC-Säule (17 bar) 0,40 ml·min ⁻¹ bei zwei Säulen hintereinander (85 bar)
Probenvolumen	20 µl
Verdünnung der Proben	1 : 20 bei einer Anfangskonzentration von 100 mmol·l ⁻¹ oder entsprechend angepasst bei anderen Konzentrationen
Säulentemperatur	40 °C
Detektoren	UV (210 nm), RI
Messdauer	60 min (eine Säule) oder 45 min (zwei Säulen)

Die quantitative Bestimmung von L-Sorbose, 2-Keto-L-gulonsäure und einigen Reaktionsnebenprodukten wird durch Einpunktkalibrierung nach der Methode des externen Standards durchgeführt. Die Detektion erfolgt mit einem RI- oder UV-Detektor (Tabelle 6).

Tabelle 6. Verwendete HPLC-Standards und Detektoren

Substanz	Konzentration des Standards	Detektion
L-Sorbose	5 mmol·l ⁻¹	RI
2-Keto-L-gulonsäure	2,5 mmol·l ⁻¹	UV
5-Keto-D-gluconsäure	1 mmol·l ⁻¹	UV
Oxalsäure	1 mmol·l ⁻¹	UV
Glykolsäure	1 mmol·l ⁻¹	UV

Abbildungen 9 und 10 zeigen Beispielchromatogramme einer Probe der Reaktionslösung bei etwa 50 % Sorboseumsatz nach Trennung mit zwei Säulen.

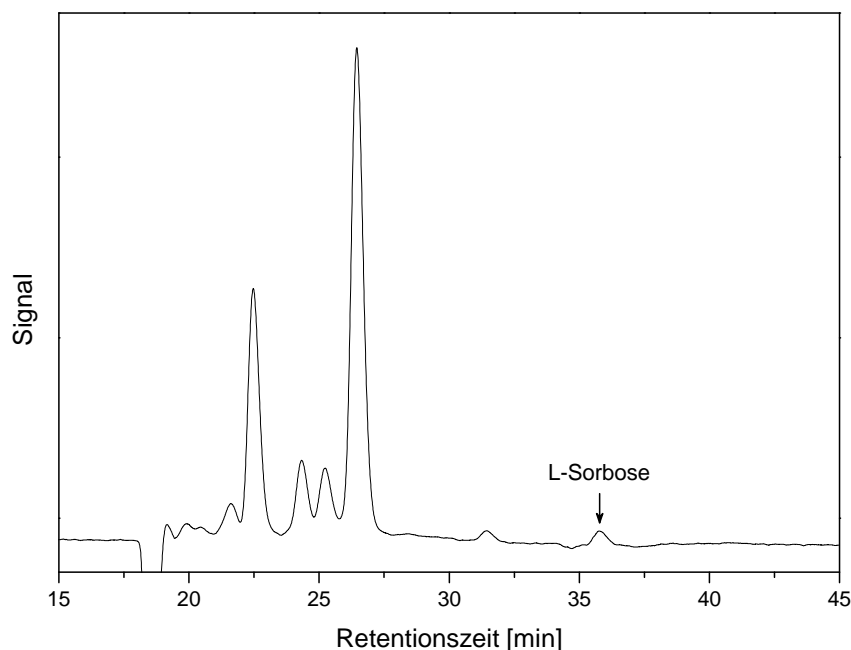


Abbildung 9. Beispielschromatogramm einer Probe der Reaktionslösung bei ca. 50 % Sorboseumsatz, Trennung mit zwei Säulen, RI-Detektion. Nur das Signal, das der L-Sorbose entspricht (vgl. Tabelle 6), lässt sich eindeutig zuordnen.

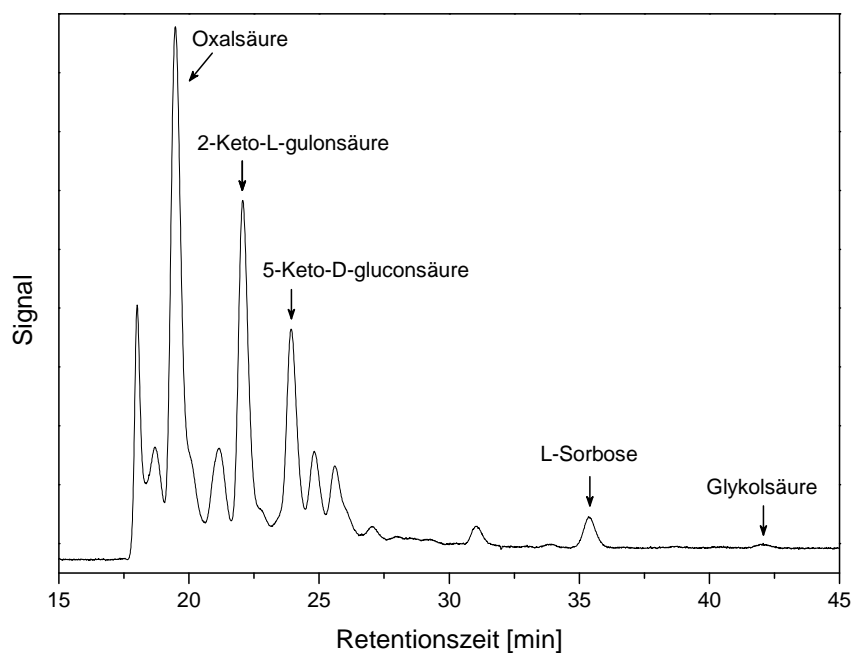


Abbildung 10. Beispielschromatogramm einer Probe der Reaktionslösung bei ca. 50 % Sorboseumsatz, Trennung mit zwei Säulen, UV-Detektion

4.5.1.1. HPLC-Methode nach Baiker et al.

Zu Vergleichszwecken wird zusätzlich eine weitere HPLC-Methode in einem Teil dieser Arbeit verwendet. Es handelt sich um die Analytik nach Baiker et al ^[173]. Dabei wird

dasselbe HPLC-System benutzt wie im Kapitel 4.5.1 beschrieben. Die Analysenbedingungen sind in diesem Fall:

HPLC-Säule	Nucleosil-5 NH ₂ 250 x 4,6 mm, Fa. Macherey-Nagel
Laufmittel	4,5 g KH ₂ PO ₄ in 330 ml Wasser und 670 ml Acetonitril
Flussrate	0,80 ml·min ⁻¹ (70 bar)
Säulentemperatur	30 °C
Detektion	RI

Zusätzlich zur RI-Detektion wird ein UV-Detektor (210 nm) zu einer genaueren Bestimmung der 2-Keto-L-gulonsäure verwendet. Proben werden vor der Analyse 5- bzw. 10fach mit Wasser (Millipore) verdünnt. Die verwendeten Standards sind deshalb entsprechend höher konzentriert als in 4.5.1.

4.5.2. ICP-OES

Bei der optischen Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (*Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry*) handelt es sich um eine spektralanalytische Methode zur qualitativen und quantitativen Elementaranalyse. Für die ICP-Analysen werden zwei verschiedene Geräte verwendet.

Bei den Messungen mit dem ICP-Spektrometer GBC Integra XM der Fa. GBC erfolgt die Kalibrierung mit Gold- und Platin-ICP-Standardlösungen, für beide Metalle in einem Konzentrationsbereich zwischen 1 und 25 mg·l⁻¹. Der Platiningehalt wird bei einer Wellenlänge von 214,424 nm und der Goldgehalt bei 242,795 und 267,595 nm gemessen. Die Konzentrationen werden jeweils als Mittelwerte aus drei Einzelmessungen berechnet.

Für die Elementaranalyse müssen die Katalysatoren zunächst aufgeschlossen werden. Dazu werden 0,2 g AuPt-Katalysator mit CeO₂ als Träger in 1 ml Wasser (Millipore) suspendiert und mit jeweils 1 ml konzentrierter Salpetersäure und Wasserstoffperoxidlösung (30 %) versetzt. Die Lösung wird 10 Minuten lang gekocht. Anschließend werden 0,5 ml konzentrierte Salzsäure dazugegeben. Die abgekühlten Proben werden mit Wasser (Millipore) auf 100,0 ml aufgefüllt.

Bei den Messungen mit dem ICP-Spektrometer iCAP 6000 Series, Fa. Thermo Scientific, wird die Kalibrierung mit Gold- und Platin-ICP-Standardlösungen, für beide Metalle in einem Konzentrationsbereich zwischen 1 und 50 mg·l⁻¹, durchgeführt. Die Kalibrierlösungen enthalten außerdem Cer(III)-nitrat, um den Einfluss des Trägers bei den Messungen zu berücksichtigen. Der Platiningehalt wird bei einer Wellenlänge von 214,423 nm und der Goldgehalt bei 242,795 nm gemessen.

Beim Katalysatoraufschluss muss in diesem Fall darauf geachtet werden, dass der Cergehalt der erhaltenen Lösung dem Cergehalt der verwendeten Kalibrierlösungen entspricht. Bei Bedarf wird deshalb der Cergehalt durch Zugabe von CeO₂ zum Katalysator, der aufgeschlossen wird, oder durch Addition von Ce(III)-nitrat zu der Lösung nach dem Aufschluss eingestellt. Für den Aufschluss werden 90 mg eines 5 % AuPt-

Katalysators zusammen mit zusätzlichem Ceroxid mit 6 ml Wasser (Millipore) und 6 ml konzentrierter Salpetersäure versetzt und 10 Minuten lang erhitzt. Danach werden 6 ml Wasserstoffperoxidlösung (30 %) schrittweise dazugegeben. Die Mischung wird 45 Minuten lang gekocht. Anschließend werden 2,5 ml konzentrierte Salzsäure dazugegeben. Die abgekühlten Proben werden mit Wasser (Millipore) auf 50,0 ml aufgefüllt.

4.5.3. TEM

TEM-Messungen (TEM steht für Transmissionselektronenmikroskop) wurden am Leibniz-Institut für Katalyse (LIKAT) durchgeführt. Die Messungen fanden bei 200 kV an einem JEM-ARM200F (Fa. JEOL) Transmissionselektronenmikroskop mit Abberationskorrektur (CESCOR (CEOS)) für Raster-Transmissionselektronenmikroskopie (STEM) statt. Das Mikroskop ist mit einem JED-2300 (Fa. JEOL) energiedispersiven Röntgenspektrometer (EDXS) zur chemischen Analyse ausgestattet. HAADF- (*High-angle Annular Dark Field*) und EDXS-Aufnahmen wurden mit einer Lichtfleckgröße 6c und einer Kondensorapertur von 40 µm durchgeführt.

Bei der Präparation der Proben für TEM-Messungen wurde der zu untersuchende Katalysator auf ein kohlenstoffgeträgertes Grid (Mesh 300) aufgebracht.

4.6. Ermittlung von Umsatz, Selektivität und Aktivität

Zur Berechnung des Umsatzes der L-Sorbose, der Selektivität der Bildung des gewünschten Reaktionsprodukts 2-Keto-L-gulonsäure und der Katalysatoraktivität werden die mit Hilfe der HPLC-Analysen ermittelten Konzentrationen herangezogen. Der Sorboseumsatz X , der die Menge der umgesetzten L-Sorbose bezogen auf die eingesetzte Menge zu Beginn der Reaktion in Prozent angibt, wird nach Gleichung 1 berechnet.

$$X = \frac{(c_{0,\text{Sorbose}} - c_{\text{Sorbose}}) \cdot 100}{c_{0,\text{Sorbose}}} \quad (\text{Gl. 1})$$

Die Selektivität S gibt den prozentualen Anteil der L-Sorbose an, der sich zum gewünschten Produkt 2-Keto-L-gulonsäure (abgekürzt als 2-KLG) umsetzt und wird nach Gleichung 2 berechnet.

$$S = \frac{c_{2\text{-KLG}} \cdot 100}{c_{0,\text{Sorbose}} - c_{\text{Sorbose}}} \quad (\text{Gl. 2})$$

Es gibt prinzipiell verschiedene Möglichkeiten, die Aktivität, die ein Maß für die Geschwindigkeit der katalysierten Reaktion darstellt, anzugeben. In dieser Arbeit bezieht sich die Aktivität auf die Schnelligkeit, mit der die Hälfte der am Anfang eingesetzten Menge der L-Sorbose zu beliebigen Produkten umgesetzt wird. Die Aktivität wird aus den Konzentrations-Zeit-Diagrammen durch lineare Regression in einem Bereich zwischen 0 und 50 % Sorboseumsatz bestimmt. Ein Beispiel ist in Abbildung 11 dargestellt.

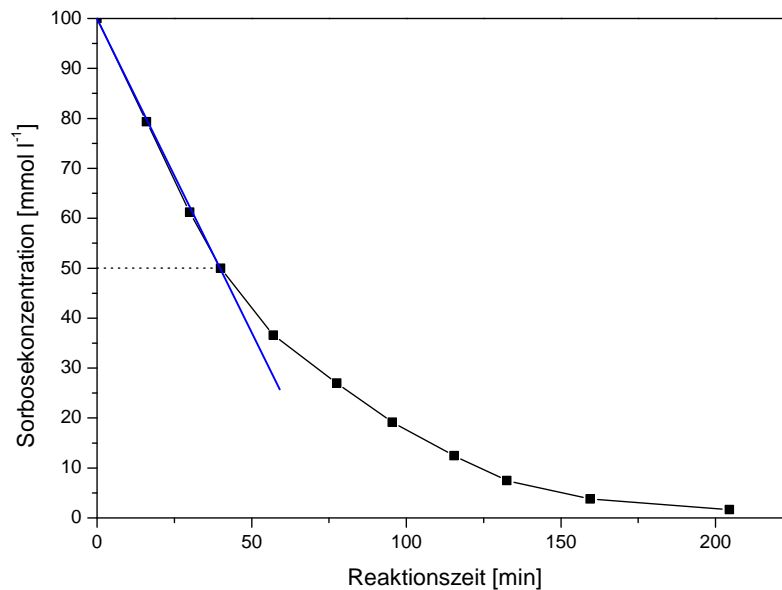


Abbildung 11. Konzentrations-Zeit-Diagramm zur Berechnung der spezifischen Katalysatoraktivität a_{50} . Die blaue Linie ist die Fitgerade, die durch lineare Regression in einem Bereich zwischen 0 und 50 % Sorboseumsatz erhalten wird.

Aus der Steigung g [$\text{mmol}_{\text{Sorbose}} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$] der Fitgeraden kann die spezifische Katalysatoraktivität a_{50} , die die Geschwindigkeit der Umsetzung der L-Sorbose pro Gramm Edelmetall (M) pro Minute [$\text{mmol}_{\text{Sorbose}} \cdot \text{g}_M^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$] in einem Umsatzbereich zwischen 0 und 50 % angibt, anhand von Gleichung 3 berechnet werden. In dieser Gleichung entspricht c_M der Edelmetallkonzentration pro Liter Reaktionsmischung.

$$a_{50} = \frac{g}{c_M} \quad (\text{Gl. 3})$$

Wenn nicht anders vermerkt, bedeutet der Begriff „Aktivität“ in dieser Arbeit immer die spezifische auf die Edelmetallmasse bezogene Aktivität.

Bei langsamen Reaktionen werden 50 % Sorboseumsatz nach Abbruch der Reaktion nicht immer erreicht, deshalb wird in diesen Fällen die spezifische Aktivität auf einen Umsatz zwischen 0 % und dem maximal erreichten Wert angegeben, z.B. a_{25} bei 25 % Umsatz nach Reaktionsabbruch.

Der Verlauf der Fitgeraden hängt unter anderem von der Anzahl und Verteilung der Punkte (Proben) in dem interessierenden Umsatzbereich ab, die durch die Probennahme bestimmt werden und von Ansatz zu Ansatz unterschiedlich sein können. Wegen dieser in der Praxis unvermeidlichen Schwankungen ist die spezifische Aktivität eher als Richtwert zum Vergleich von Katalysatoren untereinander anzusehen. Aus diesem Grund und vor allem weil verschiedene Katalysatoren im Verlaufe der Reaktion unterschiedlich stark deaktivieren können, wird ein zusätzlicher Wert zur Beschreibung der katalytischen Aktivität herangezogen, nämlich die Zeit, die zum Erreichen eines bestimmten höheren Umsatzes erforderlich ist. Bei schnelleren Reaktionen ist es die Zeit bis 90 % Sorboseumsatz t_{90} , bei etwas langsameren Umsetzungen werden Zeiten bis 70 % Umsatz t_{70} zum Vergleich herangezogen, und bei noch langsameren Reaktionen

wird oft der Umsatz angegeben, der nach Beendigung der Reaktion erreicht wird, z.B. X_{400} , d.h. ein Sorboseumsatz nach 400 Minuten.

5. Ergebnisse und Diskussion

In Rahmen der vorliegenden Arbeit werden verschiedene heterogene Edelmetallkatalysatoren in der selektiven Direktoxidation von L-Sorbose zu 2-Keto-L-gulonsäure eingesetzt. Dabei werden gleichzeitig zwei eng miteinander zusammenhängende allgemeine Ziele verfolgt. Zum einen wird nach einem am besten geeigneten aktiven Katalysator mit einer möglichst hohen Selektivität der Bildung des gewünschten Produkts 2-Keto-L-gulonsäure gesucht. Zum anderen werden Einflüsse verschiedener Faktoren auf die katalysierte Reaktion gezielt untersucht. An dieser Stelle soll zuerst ein Überblick über die gesamten durchgeführten Untersuchungen gegeben werden, um die Gliederung der Arbeit nachvollziehbar und übersichtlich zu machen. Dieselbe Systematik wird auch während der gesamten Diskussion der Ergebnisse beibehalten.

Der Ablauf einer katalysierten Reaktion wird ganz allgemein einerseits durch den Katalysator und andererseits durch die Bedingungen der Reaktionsdurchführung bestimmt. Die Eigenschaften des Katalysators werden durch seine Zusammensetzung und durch die Präparation festgelegt. Die Zusammensetzung eines heterogenen Katalysators schließt die Wahl einer oder einiger aktiver Komponenten, deren Gehalt, die Wahl des Trägers und Verwendung von weiteren Zusätzen wie Promotoren ein.

In dieser Arbeit werden Gold und Platin in Form von Mono- oder Bimetallkatalysatoren in der Oxidation von L-Sorbose eingesetzt. Dabei wird der Einfluss des Mengenverhältnisses der beiden Metalle zueinander sowie der Gesamtbeladung des Katalysators an Edelmetallen auf die Selektivität und Aktivität untersucht. Weiterhin wird ein Screening bezüglich der Wahl des Trägers durchgeführt, wobei hauptsächlich verschiedene Metalloxide verwendet werden.

Bei der Katalysatorherstellung ist die Wahl der Präparationsmethode für die Eigenschaften des resultierenden Katalysators von entscheidender Bedeutung. Eine Feineinstellung der Katalysatorcharakteristika ist darüber hinaus über eine Anpassung der Herstellungsbedingungen möglich.

In dieser Studie werden zwei gebräuchliche Präparationsmethoden zur Katalysatorherstellung getestet, die IW (*Incipient Wetness*) und die NIMP (Nassimprägnierung), mit denen Katalysatoren auf eine schnelle und einfache Weise präpariert werden können. Bei beiden Methoden erfolgt das Aufbringen von Gold und Platin im Falle der Bimetallkatalysatoren gleichzeitig.

Die Untersuchung des Einflusses der Präparationsbedingungen der NIMP-Methode beschäftigt sich mit der Variation der Imprägnierdauer, der Temperatur und des pH-Wertes während der Imprägnierung. Weiterhin wird der Einfluss der Reduktion eingehender geprüft. Dabei werden verschiedene Reduktionsmittel und ihre Kombinationen in Bezug auf die verwendete Menge, Geschwindigkeit der Zugabe und Dauer der einzelnen Reduktionsschritte untersucht.

Auch die gewählten Reaktionsbedingungen, die Art der Reaktionsführung und verwendete Reagenzien können die Reaktionsgeschwindigkeit und erreichte Produktausbeuten stark beeinflussen.

Zu den in dieser Arbeit untersuchten Einflussfaktoren gehören der pH-Wert, die Reaktionstemperatur, die Konzentrationen des Edukts L-Sorbose und des Katalysators. Weiterhin werden zwei verschiedene Oxidationsmittel, Sauerstoff und Wasserstoffperoxid, in verschiedenen Konzentrationen eingesetzt und miteinander verglichen.

Eine Übersicht über die gemachten hier genannten Untersuchungen findet sich noch einmal in Abbildung 12.

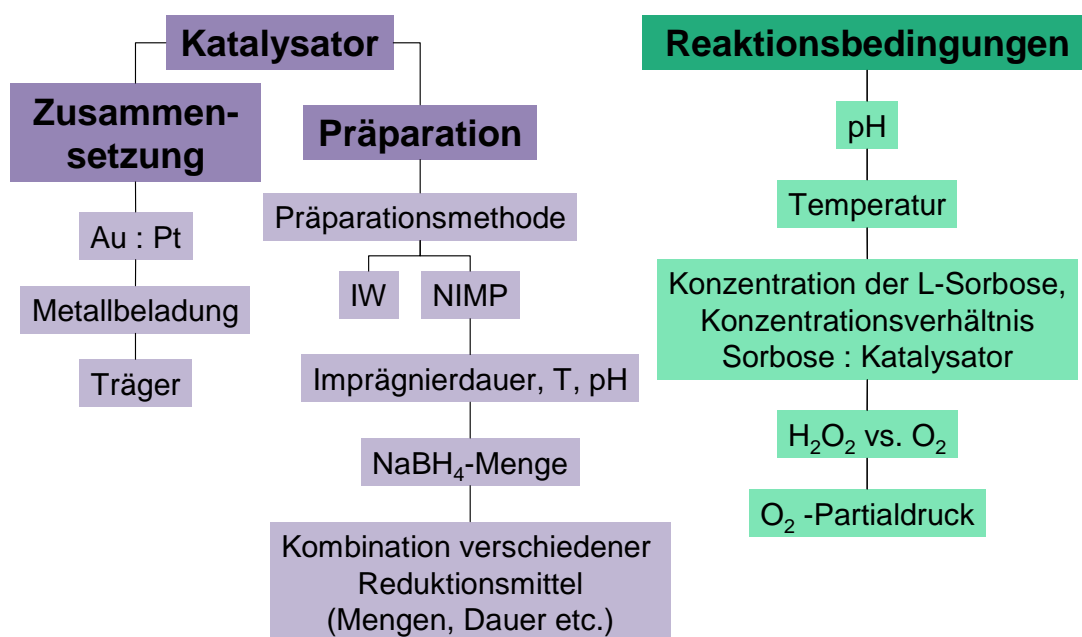


Abbildung 12. Übersicht über die durchgeführten Untersuchungen

Sofern nicht anders vermerkt, werden die Katalysatorherstellung und die Oxidation der L-Sorbose unter den im Kapitel 4 aufgeführten Standardbedingungen durchgeführt. Die spezifische auf die Edelmetallmasse bezogene Katalysatoraktivität (s. Kapitel 4.6) wird in dieser Arbeit immer kurz als „Aktivität“ bezeichnet. Auf alle Abweichungen bzw. Variationen wird explizit hingewiesen.

Vor Beginn der Untersuchungen zur Katalysatorentwicklung und Optimierung der Reaktionsbedingungen wird außerdem die HPLC-Analytik auf der Basis der von Hähnlein verwendeten Methode überprüft und abgeändert.

Eine weitere zu klärende Frage ist folgende: Wie können die teilweise starken Widersprüche in den Ergebnissen der platinkatalysierten Direktoxidation von L-Sorbose zu 2-Keto-L-gulonsäure in der Literatur (Kapitel 3.4.1.1) erklärt werden, vor allem die im Vergleich zu anderen Forschergruppen extrem hohen Selektivitäten, die von Sulman et al. berichtet werden?

5.1. Überprüfung und Optimierung der HPLC-Analytik

Grundlage für die in dieser Arbeit verwendete Analytik ist die HPLC-Methode, die von Hähnlein während seiner Untersuchungen zur Oxidation von L-Sorbose verwendet wurde. Die entsprechenden Analysenbedingungen sind nachfolgend zusammengefasst:

HPLC-Säule	Aminex HPX-87H 300 x 7,8 mm (Bio-Rad)
Laufmittel	H ₂ SO ₄ 5 mmol·l ⁻¹ (wässrige Lösung)
Flussrate	0,70 ml·min ⁻¹
Säulentemperatur	60 °C
Detektoren	UV (210 nm), RI

Ausgehend von dieser Methode werden zuerst die Säulentemperatur und anschließend die Flussrate des Laufmittels verändert und die Auswirkung der genannten Parameter auf die chromatographische Trennung beobachtet.

Für diese Messungen wird eine ausgewählte Probe der Reaktionsmischung aus einem Versuch bei etwa 70 % Sorboseumsatz unter den Bedingungen von Hähnlein analysiert. Anschließend wird die Säulentemperatur auf 40 °C reduziert. Abbildung 13 zeigt die Unterschiede in den beiden Chromatogrammen.

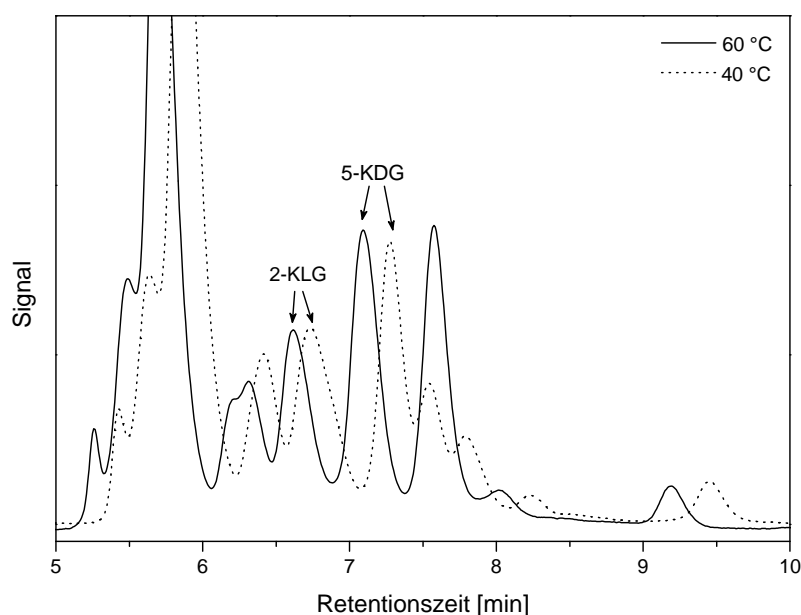


Abbildung 13. HPLC-Analyse: Einfluss der Temperatur bei einer Flussrate von 0,70 ml·min⁻¹ (UV-Detektion). 2-KLG: 2-Keto-L-gulonsäure, 5-KDG: 5-Keto-D-gluconsäure

Im Bereich des Signals der 2-Keto-L-gulonsäure zeigen sich keine Veränderungen, aber bei Retentionszeiten zwischen 7 und 8 Minuten ist ein sehr deutlicher Unterschied zu beobachten (drei Signale bei 40 °C statt zwei bei 60 °C). Aus diesem Grund wird die Temperatur bei der Messung derselben Probe anschließend bei 40 °C konstant gehalten und die Flussrate wird schrittweise von 0,70 ml·min⁻¹ auf 0,45 ml·min⁻¹, 0,30 ml·min⁻¹ und 0,15 ml·min⁻¹ reduziert. Die entsprechenden Chromatogramme bei den drei langsameren Flussraten sind in Abbildung 14 gezeigt.

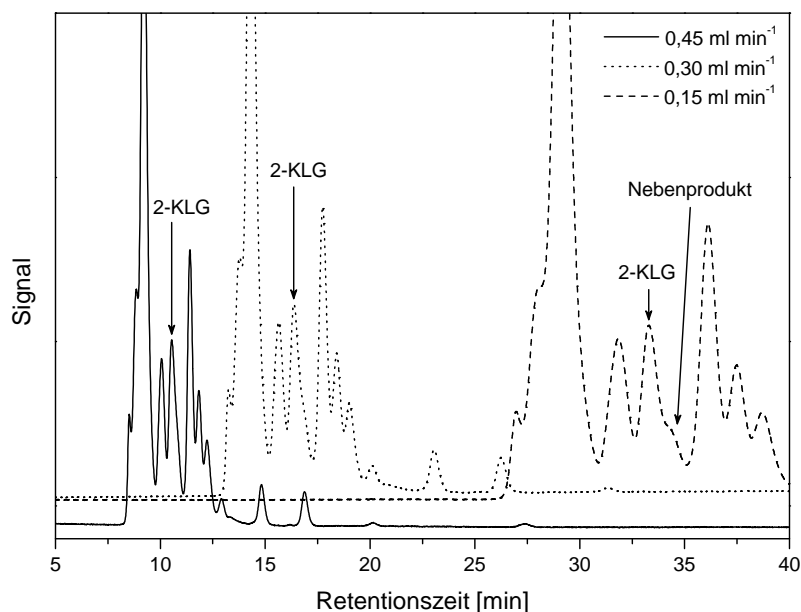


Abbildung 14. HPLC-Analyse: Einfluss der Flussrate bei 40 °C (UV-Detektion)

Im Gegensatz zu dem scharfen symmetrischen 2-KLG-Peak bei 0,70 ml·min⁻¹ (Abbildung 13) zeigt sich bei einer Flussrate von 0,45 ml·min⁻¹ eine leichte Asymmetrie des UV-Signals im Bereich der 2-Keto-L-Gulonsäure. Bei 0,30 ml·min⁻¹ ist eine Schulter rechts von dem 2-KLG-Signal zu sehen, die bei einer weiteren Erniedrigung der Flussrate noch deutlicher wird. Die Addition der 2-Keto-L-gulonsäure zu der Probe führt zu einer Vergrößerung des Produktsignals, während die Schulter unverändert bleibt. Deshalb entspricht diese Schulter vermutlich einem unbekannten Reaktionsnebenprodukt. Insbesondere bei Proben mit hohen Sorboseumsätzen erscheint an dieser Stelle ein zusätzliches Signal, das vom 2-KLG-Peak nicht vollständig getrennt wird, Abbildung 15.

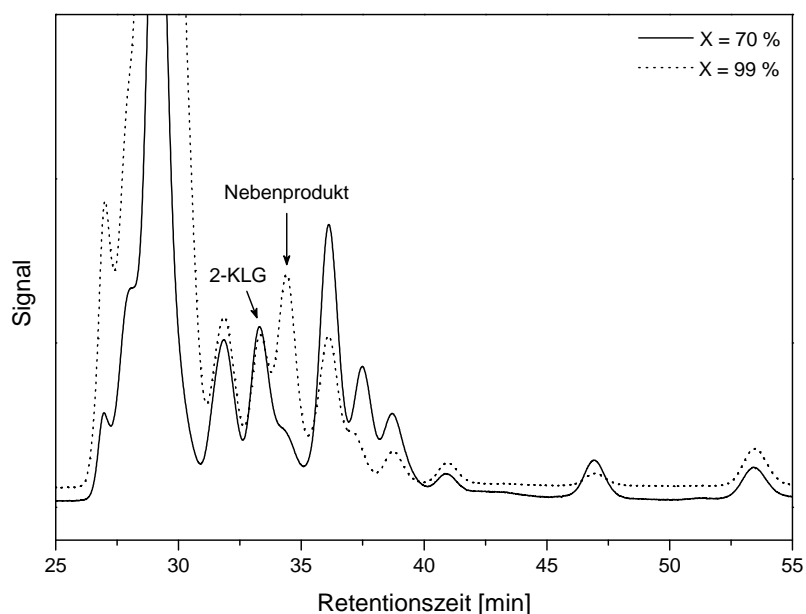


Abbildung 15. HPLC-Analyse: Proben bei 70 und 99 % Sorboseumsatz (40 °C, Flussrate 0,15 ml·min⁻¹, UV-Detektion)

Die Trennung der L-Sorbose (Auswertung mit einem RI-Detektor) stellt dagegen in allen Fällen keinerlei Schwierigkeiten dar (s. Beispielchromatogramm unter Verwendung von zwei HPLC-Säulen im Kapitel 4.5.1, Abbildung 9).

Aus diesen Gründen werden spätere Messungen bei 40 °C und einer sehr niedrigen Flussrate von $0,15 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ durchgeführt. Die Nachteile wie lange Analysenzeiten und eine Signalverbreiterung werden dabei in Kauf genommen. Zu einem späteren Zeitpunkt werden die Messungen mit zwei gleichen HPLC-Säulen hintereinander gemessen, um die Auflösung zu verbessern. Dadurch kann die Analysenzeit bei einer höheren Laufrate ($0,40 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$) auf 45 Minuten verkürzt werden und die Breite der Signale nimmt leicht ab (s. Beispielchromatogramme im Kapitel 4.5.1, Abbildungen 9 und 10).

Agrund der hier beschriebenen Ergebnisse wird geschätzt, dass die Selektivitätsergebnisse von Hähnlein ^[176] um bis zu 15 % zu hoch sein könnten, weil ein weiteres Reaktionsprodukt unter Verwendung der entsprechenden HPLC-Methode nicht von der 2-Keto-L-gulonsäure getrennt werden konnte und die gemessenen Konzentrationen von 2-KLG dadurch höher als tatsächlich waren. Weiterhin werden dadurch die große Komplexität der analytischen Fragestellungen auf dem Gebiet der Direktoxidation von L-Sorbose und die Notwendigkeit, die erzielten Ergebnisse kritisch zu hinterfragen und zu kontrollieren, ganz deutlich.

5.2. Vergleich der Ergebnisse der Oxidation von L-Sorbose mit Literaturdaten

Die Unterschiede in den Selektivitäten der Bildung von 2-Keto-L-gulonsäure beim Einsatz von heterogenen Platinkatalysatoren in der selektiven Direktoxidation von L-Sorbose, die bisher in der Literatur genannt wurden, sind enorm. Die höchsten in der Literatur beschriebenen Selektivitäten betragen je nach Forschergruppe zwischen maximal 50 % und nahezu 100 % (vgl. Kapitel 3.4.1.1). Deshalb werden vor Beginn der Arbeiten auf diesem Gebiet einige zusätzliche Untersuchungen mit einer besonderen Betonung der Analytik durchgeführt, um diesen Unterschieden auf den Grund zu gehen. In diesen Testreihen werden geträgerte Platinkatalysatoren aus neueren relevanten Publikationen nach Originalvorschriften präpariert und in der Oxidation von L-Sorbose unter den entsprechenden Reaktionsbedingungen angewendet.

Dabei wird für diesen Vergleich ein Katalysator der Gruppe Baiker ausgewählt (der kommerzielle Katalysator Escat 24) und außerdem ein Pt-HPS Katalysator der Gruppe Sulman, der einzige Katalysator dieser Arbeitsgruppe, für den eine genaue Herstellungsvorschrift in der Literatur betreffend die Direktoxidation von L-Sorbose zusammen mit konkreten Reaktionsbedingungen zu finden sind. Zusätzlich wird zu Vergleichszwecken ein Katalysator 1 % Pt-Al₂O₃-NIMP verwendet, der entsprechend der Prozedur aus dem Kapitel 4.2.2 hergestellt wird. Dabei sei erwähnt, dass der Pt-Al₂O₃-Katalysator aus eigener Herstellung einer der ersten in dieser Arbeit eingesetzten Katalysatoren war, bei dem noch keine Optimierung durchgeführt wurde.

Alle drei Katalysatoren werden jeweils unter den gleichen Reaktionsbedingungen eingesetzt. Dazu gehören die optimierten Bedingungen nach Baiker, Sulman und die in dieser Arbeit als Standard definierten Reaktionsbedingungen. Eine Übersicht über die verwendeten Reaktionsbedingungen ist in Tabelle 7 gegeben.

Tabelle 7. Reaktionsbedingungen der Oxidation von L-Sorbose

Reaktionsbedingungen	pH	T [°C]	$c_{0, \text{ Sorbose}}$ [mmol·l ⁻¹]	c_{Pt} [g·l ⁻¹]	O ₂ -Flussrate [ml·min ⁻¹]	Titrationmittel	Ref.
Baiker et al.	7,3	50	100	0,225	500*	Na ₂ CO ₃	[153]
Sulman et al.	7,7	70	106	0,390	840	NaHCO ₃	[184]
Diese Arbeit	8,0	50	100	0,400	500	NaOH	-

* Abweichend von der Originalvorschrift wird die Reaktion mit einer konstanten O₂-Flussrate und nicht unter kontrolliert sauerstofflimitierten Bedingungen durchgeführt.

Alle Reaktionsproben werden mit zwei verschiedenen unabhängigen HPLC-Methoden analysiert: Nach der von Baiker et al. ^[173] im Kapitel 4.5.1.1 beschriebenen Methode, hier kurz als Nucleosil bezeichnet, und nach der HPLC-Methode, die in dieser Arbeit verwendet wird (zwei Säulen Aminex HPX-87H), Kapitel 4.5.1, kurz Aminex.

Keine der von Sulman et al. beschriebenen Analysenmethoden kann in dieser Vergleichsstudie verwendet werden. In ihren Arbeiten wurde entweder die iodometrische Methode von Heyns zur qualitativen Bestimmung von 2-Keto-L-gulonsäure eingesetzt, die veraltet ist und keine zuverlässigen Ergebnisse liefert ^[153], oder die Beschreibung der neueren HPLC- und GC-Techniken enthält nicht alle notwendigen Details, so dass diese Methoden nicht reproduziert werden können.

Ein Vergleich der ermittelten Konzentrationen der L-Sorbose und 2-Keto-L-gulonsäure (2-KLG) zeigt eine gute Korrelation zwischen den Ergebnissen, die mit den beiden Analysenmethoden erhalten werden. Der Unterschied in den jeweiligen Selektivitätswerten liegt bei moderaten Umsätzen meist unter 5 %.

Weiterhin sind auch die Resultate der Standardaddition (Zugabe einer bekannten Menge von L-Sorbose und 2-KLG zu einigen ausgewählten Proben und eine Konzentrationsbestimmung vor und nach der Zugabe) für beide HPLC-Methoden gut. Beispiele dafür sind in Tabelle 8 gezeigt. Dabei handelt es sich um die Standardaddition unter Verwendung von Proben der Reaktionslösungen aus dem Versuch mit dem Katalysator Escat 24 unter Reaktionsbedingungen von Baiker et al. und mit dem gleichen Katalysator unter Sulman-Bedingungen. Beide Proben wurden bei etwa 80 % Sorboseumsatz genommen. Der Sollwert ist die Summe der gemessenen Konzentration vor der Standardaddition und der bekannten zugesetzten Menge der L-Sorbose bzw. der 2-Keto-L-gulonsäure. Der Istwert ist der gemessene Konzentrationswert nach der Standardaddition. Die prozentuale Abweichung gibt an, wie stark sich der Ist- vom Sollwert unterscheidet.

Tabelle 8. Ergebnisse der Standardaddition nach Analyse der Proben mit zwei unterschiedlichen HPLC-Methoden

Versuch	HPLC-Methode	Sollwert $C_{\text{Sorbitose}}$ [mmol·l ⁻¹]	Istwert $C_{\text{Sorbitose}}$ [mmol·l ⁻¹]	Abweichung	Sollwert $C_{2\text{-KLG}}$ [mmol·l ⁻¹]	Istwert $C_{2\text{-KLG}}$ [mmol·l ⁻¹]	Abweichung
Escat 24, Baiker- Bedingungen	Nucleosil	80,34	79,70	-0,8 %	74,26	75,08	+1,1 %
	Aminex	76,94	80,74	+4,9 %	78,90	81,66	+3,5 %
Escat 24, Sulman- Bedingungen	Nucleosil	79,24	82,74	+4,4 %	75,54	76,22	+0,9 %
	Aminex	82,48	80,74	-2,1 %	83,78	86,00	+2,6 %

Die Abweichung der experimentellen von der berechneten Konzentration, die sich nach der Standardaddition ergeben sollte, beträgt in allen Fällen weniger als 5 %. Diese Ergebnisse sprechen dafür, dass beide HPLC-Methoden ziemlich genaue Konzentrationswerte der L-Sorbitose und der 2-Keto-L-gulonsäure liefern, und dass entsprechend auch die ermittelten Umsätze und Selektivitäten recht zuverlässig sind.

In manchen Fällen sind allerdings die Unterschiede zwischen den Konzentrationen, die mit den beiden Methoden erhalten werden, deutlich größer. Insbesondere betrifft dies die Konzentration der 2-KLG, und somit auch die Selektivität, bei höheren Sorboseumsätzen, vor allem unter den Reaktionsbedingungen von Sulman et al. Der Grund dafür liegt in der unvollständigen Trennung der Reaktionsprodukte und in Schwierigkeiten bezüglich der richtigen Bestimmung der Peakflächen, die daraus resultieren^[188]. Bei höheren Umsätzen werden höhere Konzentrationen der Nebenprodukte erwartet, wobei auch der Fehler bei der Konzentrationsbestimmung der 2-Keto-L-gulonsäure zunimmt, wenn sich die Signale der 2-KLG und der unerwünschten Reaktionsprodukte überschneiden.

Grundsätzlich zeigt aber die Gegenüberstellung der beiden HPLC-Methoden, dass sowohl die Nucleosil- als auch die Aminex-Methode zur quantitativen Bestimmung von L-Sorbitose und 2-Keto-L-gulonsäure in der direkten Sorboseoxidation geeignet sind.

Die beiden hier beschriebenen Analysenmethoden werden nun zur Konzentrationsbestimmung der Reaktionsmischungen aus dem Einsatz der verschiedenen Katalysatoren in der Oxidation von L-Sorbitose zu 2-Keto-L-gulonsäure verwendet. Dabei werden die Resultate, die mit den drei oben genannten in diesem Abschnitt der Arbeit untersuchten Katalysatoren unter verschiedenen Reaktionsbedingungen erzielt werden, untereinander und mit den Literaturergebnissen verglichen.

Alle drei Katalysatoren sind aktiv in der Oxidation von L-Sorbitose mit Ausnahme des Katalysators Pt-HPS beim Einsatz unter sehr milden Reaktionsbedingungen von Baiker et al. Unter diesen Bedingungen zeigen beide anderen Katalysatoren Escat 24 und der Pt-Al₂O₃-Katalysator aus eigener Herstellung vergleichsweise hohe Anfangsaktivitäten, werden aber im Laufe der Reaktion stark deaktiviert und können einen Umsatz von etwa 80 % erst nach 24 Stunden Reaktionszeit erreichen.

Vollumsätze können nur unter Verwendung der beiden letztgenannten Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen aus dieser Arbeit jeweils nach weniger als 300 Minuten sowie mit dem eigenen Pt-Al₂O₃-Katalysator unter den Bedingungen von Sulman erzielt werden. Verglichen mit den milden Reaktionsbedingungen von Baiker et al. werden bei Sulman und in dieser Arbeit höhere Katalysatorkonzentrationen und höhere pH-Werte verwendet und im Falle von Sulmans Bedingungen auch eine deutlich höhere Temperatur. Der Einsatz des Katalysators Escat 24 unter den Reaktionsbedingungen von Sulman ergibt einen Sorboseumsatz von 85 % nach 550 Minuten. Der Sulman-Katalysator Pt-HPS zeigt insgesamt die niedrigste Aktivität. Maximal 50 % Umsatz können damit nach über 24 Stunden Reaktionsdauer erreicht werden.

Die Selektivitäten der 2-Keto-L-gulonsäurebildung und die Reaktionszeiten aller Katalysatoren unter den verwendeten Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Für die Selektivität und die Reaktionszeit sind jeweils zwei Werte angegeben, die anhand von zwei Analysenmethoden (Nucleosil und Aminex) erhalten wurden. Zur besseren Vergleichbarkeit der Katalysatoren wird ein Sorboseumsatz von 50 % als fester Bezugspunkt gewählt, bei dem die Selektivität und die Zeit zum Erreichen dieses Umsatzes angegeben werden.

Tabelle 9. Selektivitäten der Katalysatoren Escat 24, Pt-HPS und des eigenen Pt-Al₂O₃-Katalysators (der Pt-Al₂O₃-Katalysator aus eigener Herstellung ist einer der ersten in dieser Arbeit untersuchten Katalysatoren) unter Reaktionsbedingungen von Baiker et al., Sulman et al. und Standardbedingungen aus dieser Arbeit (d. A.) bei einem Sorboseumsatz X von 50 % und Reaktionszeiten, die bis zum Erreichen von 50 % Umsatz erforderlich sind. Ergebnisse von zwei unterschiedlichen HPLC-Methoden (Nucleosil und Aminex)

Katalysator	Reaktionsbedingungen	Selektivität [%] ^a		Zeit für X = 50 % [min]	
		Nucleosil	Aminex	Nucleosil	Aminex
Baiker et al.: Pt-Al₂O₃ (Escat 24)	Baiker	44	48	290	335
	Sulman	22	35	30	40
	d. A.	38	31	55	40
	Baiker	_ ^b	_ ^b	_ ^b	_ ^b
Sulman et al.: Pt-HPS	Sulman	20 ^c	15 ^d	>1440	>1440
	d. A.	9 ^e	27 ^f	>1440	>1440
Pt-Al₂O₃ (eigener Katalysator)	Baiker	22	32	60	80
	Sulman	25	30	50	50
	d. A.	19	24	55	55

^a Bei X = 50 %; ^b Keine Reaktion; ^c X = 35 %; ^d X = 46 %; ^e X = 12 %; ^f X = 4 %

Sowohl die Selektivitätswerte als auch die Zeiten bis 50 % Umsatz, die mit Hilfe der beiden HPLC-Methoden ermittelt werden, stimmen meist gut überein. In manchen Fällen gibt es allerdings größere Differenzen bezüglich der Selektivität. Signifikante Unter-

schiede zeigen sich zwischen den Nucleosil- und Aminex-Selektivitätswerten für Escat 24 unter den Sulman-Bedingungen (13 % Differenz) und den eigenen Pt-Al₂O₃-Katalysator unter den Baiker-Bedingungen (10 %), hauptsächlich aufgrund von unterschiedlichen Konzentrationswerten der 2-Keto-L-gulonsäure. Im Falle von Pt-HPS unter Standardreaktionsbedingungen aus dieser Arbeit beträgt die Differenz sogar 18 %, was ausschließlich auf verschiedene Werte der Sorbosekonzentration zurückzuführen ist. Dabei nehmen die Unterschiede in den Selektivitäten aus beiden Methoden für Proben bei höheren Sorboseumsätzen zu.

In den entsprechenden Literaturquellen wurde von 67 % Selektivität der Bildung von 2-Keto-L-gulonsäure bei einem Sorboseumsatz von 58 % (Katalysator und Reaktionsbedingungen von Baiker et al.)^[153] bzw. von über 95 % Selektivität bei Vollumsatz (Katalysator und Reaktionsbedingungen von Sulman et al.)^[184] berichtet.

In dieser experimentellen Reihe konnte die höchste Selektivität (44 oder 48 %, je nach verwendeter HPLC-Methode) mit dem Katalysator Escat 24 unter den Reaktionsbedingungen von Baiker et al. erreicht werden. Diese Werte sind in recht guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten^[153]. Die beiden anderen Katalysatoren zeigen deutlich niedrigere Selektivitäten, die nicht höher als bei 20 - 30 % liegen.

Diese Ergebnisse stehen in einem starken Widerspruch zu den veröffentlichten Resultaten von Sulman et al. Die Autoren berichteten von einer Selektivität über 95 % bei Sorbosevolumsatz, wohingegen in dieser Arbeit nur 20 % Selektivität bei moderaten Umsätzen mit einem nach Originalvorschrift hergestellten Pt-HPS-Katalysator erreicht werden konnten.

Auf Basis der Ergebnisse dieses Vergleichs kann nur der Schluss gezogen werden, dass die von Sulman et al. publizierten Selektivitätsergebnisse falsch sein müssen. Der wahrscheinlichste Grund dafür wäre eine fehlerhafte Analytik.

5.3. Katalysatorzusammensetzung

In diesem Kapitel wird die Verwendung von Gold und Platin als heterogene geträgerte Mono- und Bimetallkatalysatoren hinsichtlich der erreichten Selektivitäten und Aktivitäten behandelt. Dabei werden das Mengenverhältnis der beiden Edelmetalle zueinander und deren Gesamtgehalt sowie das Trägermaterial variiert.

5.3.1. Gold-, Platin- und bimetallische AuPt-Katalysatoren mit variierendem Mengenverhältnis der beiden Edelmetalle

Prinzipiell können sowohl Gold als auch Platin sowie Bimetallkatalysatoren, die diese beiden Edelmetalle als aktive Komponenten enthalten, in der Oxidation von Alkoholen einschließlich der Polyole allgemein und in der oxidativen Umwandlung von Kohlenhydraten speziell eingesetzt werden (vgl. Kapitel 3.4). Die Verwendung von Platinkatalysatoren in der selektiven Direktoxidation von L-Sorbose zu 2-Keto-L-gulonsäure mit Sauerstoff als Oxidationsmittel wurde bereits von mehreren Forschergruppen intensiv un-

tersucht. Die Anwendung von Gold und goldhaltigen Bimetallkatalysatoren in dieser Reaktion ist dagegen bisher noch nicht bekannt.

Gold weist ein sehr interessantes katalytisches Verhalten auf, vor allem eine unerwartet hohe Aktivität und besondere Selektivität in bestimmten Anwendungen sowie eine bemerkenswerte Resistenz gegenüber Deaktivierung. Auch als Bestandteil von Bimetallkatalysatoren kann es seine positiven Eigenschaften entfalten. Darüber hinaus können die Einzelkomponenten der katalytisch aktiven Bimetallkatalysatoren zusammen eine synergetische Wirkung haben.

Aus diesen Gründen werden in dieser Arbeit geträgerte Gold- und Platinkatalysatoren sowie bimetallische AuPt-Katalysatoren beim Einsatz in der selektiven Direktoxidation von L-Sorbose untersucht. Dabei wird das Massenverhältnis der beiden Edelmetalle bei der Katalysatorherstellung von reinem Gold über verschiedene Abstufungen bis zu reinem Platin variiert. Die Variation des Au:Pt-Verhältnisses wird anhand von fünf unterschiedlichen Katalysatoren untersucht:

- 1 % AuPt-Al₂O₃-NIMP (NIMP-Standardpräparation)
- 1 % AuPt-Al₂O₃-IW (IW-Standardpräparation)
- 5 % AuPt-Al₂O₃-NIMP (abweichend von der NIMP-Standardpräparation eine höhere Beladung)
- 5 % AuPt-CeO₂-NIMP 20 min 80 °C pH 3,8 (5 % Beladung, CeO₂ als Träger, 20 Minuten Nassimprägnierung bei 80 °C und pH-Einstellung während der Imprägnierung)
- 5 % AuPt-CeO₂-NIMP 45 min 80 °C Citrat 5 min / 5 NaBH₄ (5 % Beladung, CeO₂ als Träger, 45 Minuten Nassimprägnierung bei 80 °C, Reduktion mit Natriumcitrat und nach 5 Minuten mit 5fachem NaBH₄-Überschuss)

Alle genannten Katalysatoren mit unterschiedlichem Au:Pt-Verhältnis werden frisch präpariert und in der Oxidation von L-Sorbose mit Sauerstoff unter Standardreaktionsbedingungen unter Atmosphärendruck getestet. Zusätzlich wird der kommerzielle Pt-Al₂O₃-Katalysator Escat 24 zu Vergleichszwecken eingesetzt. Die Ergebnisse werden im Folgenden erläutert.

5.3.1.1. Katalysator 1 % AuPt-Al₂O₃-NIMP

Das Massenverhältnis zwischen Gold und Platin wird bei diesem Katalysator in einem Bereich zwischen 100:0 (Goldkatalysator) und 0:100 (Platinkatalysator) variiert. Dabei ergeben Gold und Platin zusammen immer 100 % (nicht zu verwechseln mit der Gesamtbeladung des Katalysators – in diesem Fall 1 % Au und Pt). In Abbildung 16 werden die entsprechenden Selektivitäts-Umsatz-Diagramme für alle diese Katalysatoren und den Referenzkatalysator Escat 24 gezeigt. Darin ist die Selektivität der Bildung von 2-Keto-L-gulonsäure in Abhängigkeit vom Umsatz der L-Sorbose aufgetragen.

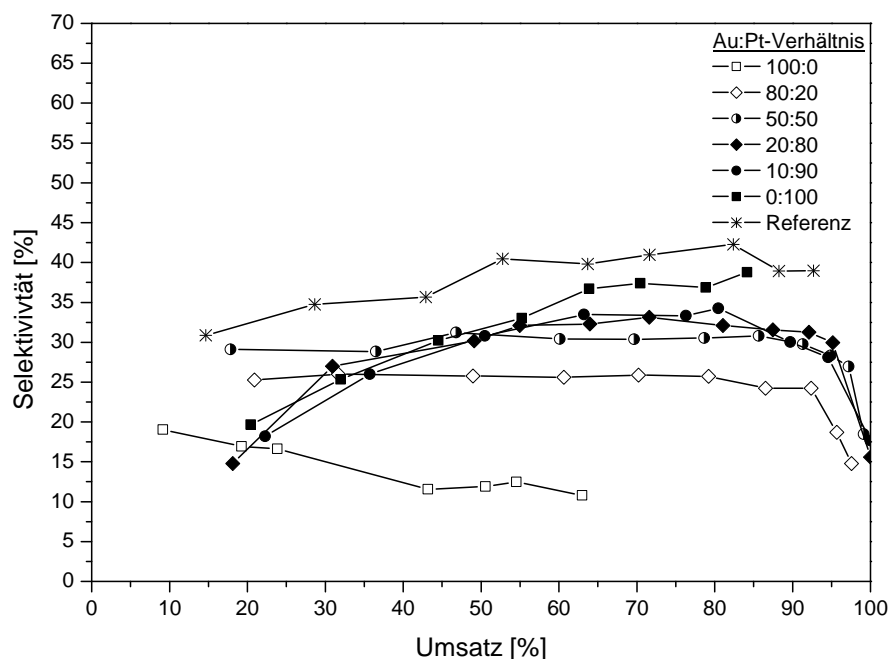


Abbildung 16. Selektivitäts-Umsatz-Diagramme der 1 % AuPt-Al₂O₃-NIMP Katalysatoren mit unterschiedlichen Au:Pt-Massenverhältnissen und des Referenzkatalysators Escat 24

Wie aus Abbildung 16 ersichtlich, steigt die Selektivität im Allgemeinen zu Beginn der Reaktion bis zu mittleren Sorboseumsätzen an und nimmt ab etwa 85 - 90 % Umsatz wieder ab. Dieser Verlauf ist für die meisten Versuche in dieser Arbeit typisch. Eine mögliche Erklärung dafür ist die Bildung von Aldehyd als Zwischenprodukt, weshalb gerade am Anfang der Umsetzung noch wenig 2-KLG gebildet wird. Eine andere Deutung ist eine wirkliche Erhöhung der Selektivität durch Veränderungen des Katalysators im Verlauf der Reaktion. Bei hohen Umsätzen steht in jedem Fall nur noch sehr wenig L-Sorbose für die katalytische Oxidation zur Verfügung und das Reaktionsprodukt 2-Keto-L-gulonsäure wird verstärkt oxidativ abgebaut, was mit einer starken Selektivitätsabnahme verbunden ist.

Die höchste Selektivität von etwa 40 % wird mit dem Referenzkatalysator Escat 24 erzielt. Eine Selektivität von 35 - 39 % wird mit dem eigenen Platinkatalysator und nur 30 - 34 % mit den Katalysatoren 50:50, 20:80 und 10:90 (Au:Pt) erreicht.

Wie im Kapitel 4.6 bereits erläutert, werden in dieser Arbeit drei Werte zur Beschreibung und zum Vergleich der Katalysatoren herangezogen: Die Selektivität bei 70 % Umsatz S_{70} , die spezifische Aktivität zwischen 0 und 50 % Umsatz a_{50} und die Reaktionszeit bis zu einem bestimmten hohen Umsatz, hier bis 90 %, also t_{90} . Die drei Größen sind als Diagramm in Abbildung 17 veranschaulicht und zusätzlich in Tabelle 10 zusammengefasst. Abweichende Werte sind extra gekennzeichnet, z.B. Selektivität bei 63 % Umsatz $S(63)$ bzw. S_{63} bei dem Goldkatalysator, weil 70 % Umsatz nach Reaktionsabbruch nicht erreicht wurden. Diese Art von Kennzeichnung wird auch später verwendet, wobei die Form der Datenpräsentation (als Diagramm oder Tabelle) gewählt wird, die in einem konkreten Fall am zweckmäßigsten erscheint.

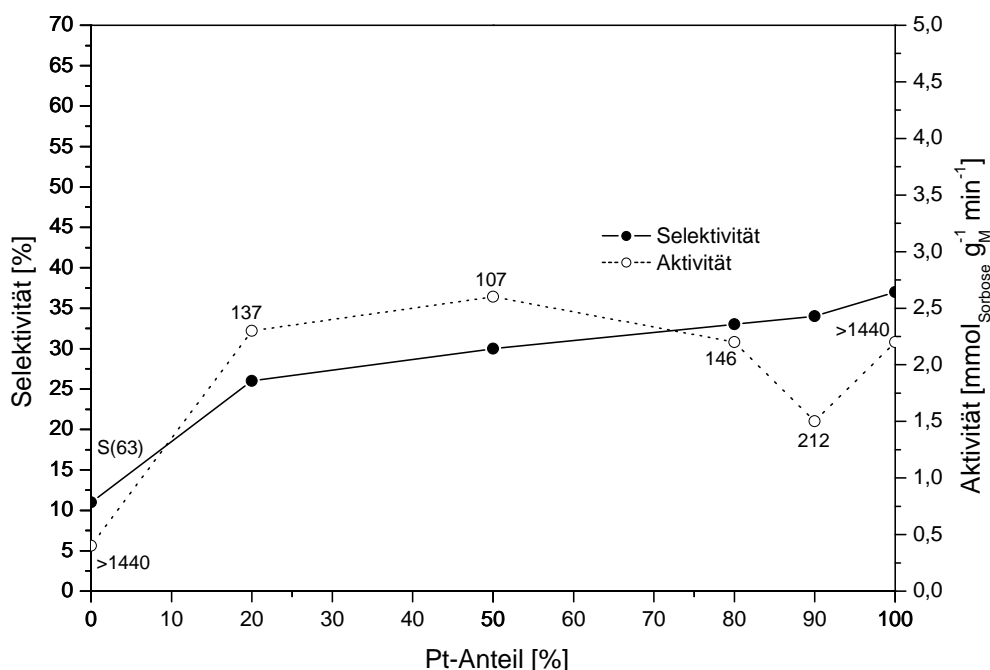


Abbildung 17. Selektivitäten bei 70 % Sorboseumsatz S_{70} (linke y-Achse) und Aktivitäten zwischen 0 und 50 % Sorboseumsatz a_{50} (rechte y-Achse) der Katalysatoren 1 % AuPt-Al₂O₃-NIMP in Abhängigkeit vom Pt-Anteil. Die Zahlen neben der Aktivitätskurve geben die entsprechenden Reaktionszeiten bis 90 % Sorboseumsatz t_{90} in Minuten an.

Tabelle 10. Selektivitäten bei 70 % Sorboseumsatz S_{70} , Aktivitäten zwischen 0 und 50 % Sorboseumsatz a_{50} und Reaktionszeiten bis 90 % Sorboseumsatz t_{90} der Katalysatoren 1 % AuPt-Al₂O₃-NIMP mit unterschiedlichen Au:Pt-Massenverhältnissen und des Referenzkatalysators Escat 24

Au:Pt-Verhältnis des Katalysators	Selektivität S_{70} [%]	Aktivität a_{50} [mmol _{Sorbose} · g _M ⁻¹ · min ⁻¹]	Zeit t_{90} [min]
100:0	11 (S ₆₃)	0,4	>1440
80:20	26	2,3	137
50:50	30	2,6	107
20:80	33	2,2	146
10:90	34	1,5	212
0:100	37	2,2	>1440
Referenz	41	1,5	200

Wie aus Abbildung 17 und Tabelle 10 ersichtlich, steigt die Selektivität ausgehend vom Goldkatalysator unter Hinzufügen von Platin zuerst stark an. Mit einer Erhöhung des Platinanteils über 20 % hinaus kommt es zu einem weiteren allmählichen Selektivitätsanstieg. Allerdings sind die Selektivitäten aller selbst präparierten Katalysatoren niedriger im Vergleich zu dem Referenzkatalysator Escat 24.

Bei der Betrachtung der Aktivität fällt auf, dass sowohl der monometallische Gold- als auch der Platinkatalysator sehr lange Reaktionszeiten über 24 Stunden bis 90 % Sorboseumsatz erfordern. Bei dem Platinkatalysator ist zwar im Gegensatz zu Gold die

Anfangsaktivität relativ hoch, später kommt es aber zu einer starken Deaktivierung und Verlangsamung der Reaktion. Es zeigt sich deutlich, dass Bimetallkatalysatoren mit einem ausgewogenen Au:Pt-Verhältnis sowohl die höchste Anfangsaktivität a_{50} als auch die kürzeste Reaktionsdauer t_{90} aufweisen, wobei der 50:50-Katalysator die maximale Reaktionsgeschwindigkeit erreicht und mit einer Reaktionszeit t_{90} von etwa 110 Minuten den Referenzkatalysator (200 Minuten) in dieser Hinsicht übertrifft.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die hier untersuchten 1 % AuPt-NIMP-Bimetallkatalysatoren den Monometallkatalysatoren überlegen sind. Gold ist wenig selektiv und zeigt eine geringe Aktivität. Platin ist zwar selektiver, weist aber eine starke Neigung zur Deaktivierung auf, die bereits aus der Literatur bekannt ist. Bimetallkatalysatoren mit einem mittleren Au:Pt-Verhältnis haben eine etwas niedrigere Selektivität als Platin (7 % Differenz), aber sie sind aktiver und zeigen kaum Deaktivierung, weshalb sie für den Einsatz zur selektiven Direktoxidation von L-Sorbose besser geeignet scheinen.

5.3.1.2. Katalysator 1 % AuPt- Al_2O_3 -IW

Auch für den Katalysator 1 % AuPt- Al_2O_3 -IW (eine andere Herstellungsmethode im Vergleich zu den oben beschriebenen Katalysatoren) wird das Au-Pt-Verhältnis zwischen 100:0 und 0:100 mit verschiedenen Abstufungen variiert. Die Ergebnisse der Selektivität S_{70} , Aktivität a_{50} und Reaktionszeit t_{90} (Abweichungen sind wie bereits erwähnt gekennzeichnet) sind in Abbildung 18 gezeigt.

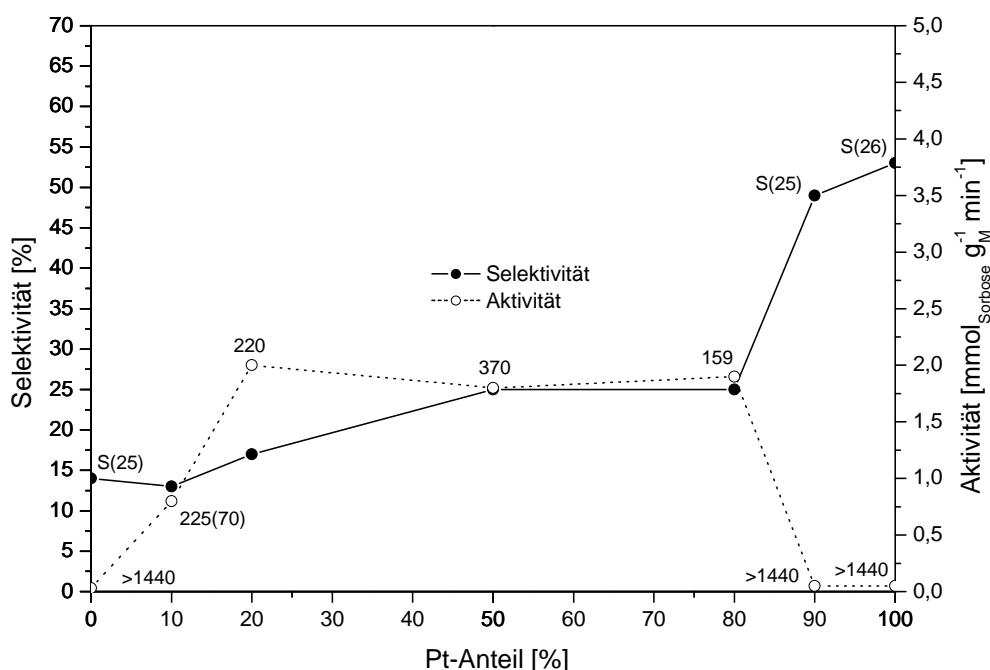


Abbildung 18. Selektivitäten bei 70 % Sorboseumsatz S_{70} (linke y-Achse) und Aktivitäten zwischen 0 und 50 % Sorboseumsatz a_{50} (rechte y-Achse) der Katalysatoren 1 % AuPt- Al_2O_3 -IW in Abhängigkeit vom Pt-Anteil. Die Zahlen neben der Aktivitätskurve geben die entsprechenden Reaktionszeiten bis 90 % Sorboseumsatz t_{90} in Minuten an.

Auch bei den IW-Katalysatoren zeigen sich ähnliche Tendenzen bezüglich der Abhängigkeit der Selektivität und Aktivität vom Platinanteil wie bei den NIMP-Katalysatoren aus dem vorigen Kapitel. Die Selektivität steigt mit zunehmendem Pt-Gehalt und erreicht etwa 50 % bei platinreichen Katalysatoren AuPt-10:90 und 0:100, allerdings bei niedrigen Sorboseumsätzen von jeweils ca. 25 %. Der AuPt-50:50-Katalysator erreicht etwa 25 % Selektivität bei einem Umsatz von 70 % (zum Vergleich: 40 % Selektivität bei dem Referenzkatalysator Escat 24).

Sowohl gold- als auch platinreiche Katalysatoren haben eine niedrige Aktivität a_{50} und erfordern sehr lange Reaktionszeiten t_{90} bis 90 % Umsatz. Katalysatoren mit einem Pt-Anteil zwischen 20 und 80 % sind dagegen deutlich aktiver und mit dem Referenzkatalysator in dieser Hinsicht vergleichbar ($a_{50} = 1,5 \text{ mmol}_{\text{Sorbose}} \cdot \text{g}_M^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, $t_{90} = 200 \text{ min}$).

5.3.1.3. Katalysator 5 % AuPt-Al₂O₃-NIMP

Die Variation des Massenverhältnisses zwischen Gold und Platin wird bei den NIMP-Katalysatoren mit einer höheren Edelmetallbeladung von insgesamt 5 % in einem Bereich von 0 bis 100 % Pt in 10 %-Schritten durchgeführt. Die Resultate der Selektivität S_{70} und der Aktivität a_{50} beim Einsatz der Katalysatoren in der Sorboseoxidation sind in Abbildung 19 gegenübergestellt. Da die 5 %igen Katalysatoren eine geringere spezifische Aktivität als die entsprechenden Katalysatoren mit 1 % Edelmetall aufweisen, werden in diesem Fall Reaktionszeiten bis 70 % Umsatz t_{70} statt wie bisher t_{90} zusätzlich angegeben.

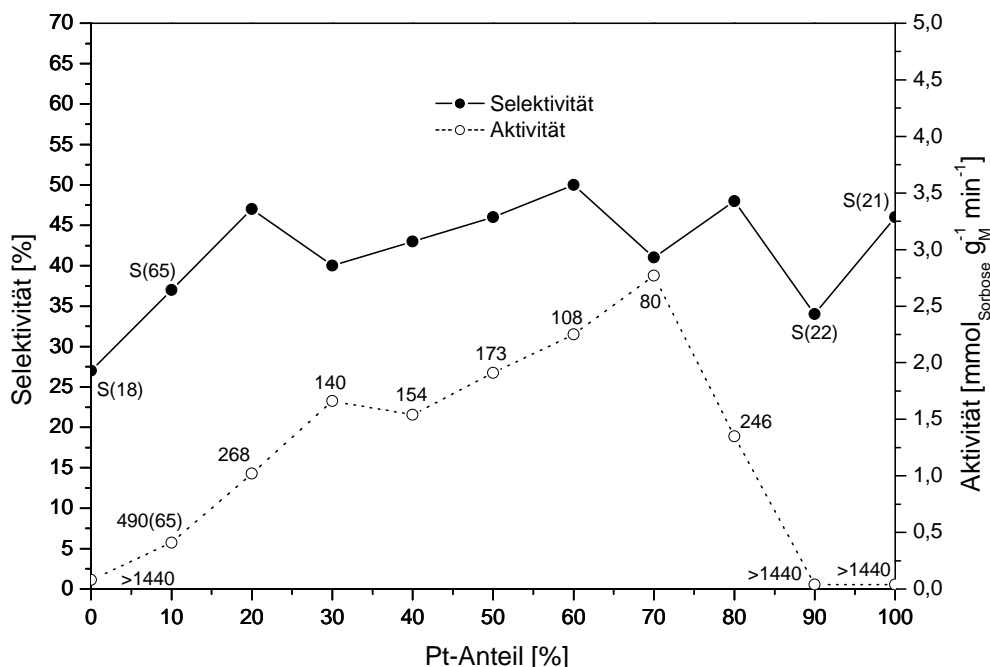


Abbildung 19. Selektivitäten bei 70 % Sorboseumsatz S_{70} (linke y-Achse) und Aktivitäten zwischen 0 und 50 % Sorboseumsatz a_{50} (rechte y-Achse) der Katalysatoren 5 % AuPt-Al₂O₃-NIMP in Abhängigkeit vom Pt-Anteil. Die Zahlen neben der Aktivitätskurve geben die entsprechenden Reaktionszeiten bis 70 % Sorboseumsatz t_{70} in Minuten an.

Die Selektivität variiert in einem Bereich zwischen 27 % (Au) und 45 - 50 % (AuPt-50:50 und 40:60). Damit konnten mit Katalysatoren aus eigener Präparation zum ersten Mal in dieser Arbeit höhere Selektivitäten im Vergleich zu dem kommerziellen Platinkatalysator Escat 24 (40 % Selektivität) erreicht werden. Hier zeigt sich kein deutlicher Trend im Verlauf der Kurve, außer dass die Selektivität des reinen Goldkatalysators deutlich niedriger ist. Es ist kein Anstieg der Selektivität bei platinreichen Katalysatoren zu beobachten wie in den bereits vorgestellten Versuchsreihen.

Die Aktivitätskurve zeigt aber einen ähnlichen Verlauf wie bisher. Die Aktivitäten der gold- und platinreichen Katalysatoren sind sehr niedrig und nehmen bei moderaten Au:Pt-Verhältnissen deutlich zu. Ein Maximum der Aktivität a_{50} und die kürzeste Zeit bis 70 % Umsatz t_{70} wird bei einem Verhältnis zwischen Gold und Platin von 30:70 erreicht. Der AuPt-40:60-Katalysator zeigt die beste Kombination von hoher Selektivität und Aktivität.

5.3.1.4. Katalysator 5 % AuPt-CeO₂-NIMP 20 min 80 °C pH 3,8

Ein wesentlicher Unterschied des Katalysators 5 % AuPt-CeO₂-NIMP 20 min 80 °C pH 3,8 zu den oben beschriebenen Katalysatoren ist neben veränderten Präparationsbedingungen die Verwendung eines anderen Trägers, die zu einer Verschiebung des Au:Pt-Optimums führen könnte. Deshalb wird auch in diesem Fall der Einfluss des Au:Pt-Verhältnisses auf die Selektivität und Aktivität der Katalysatoren in der Oxidation von L-Sorbose untersucht. Abbildung 20 zeigt die Ergebnisse.

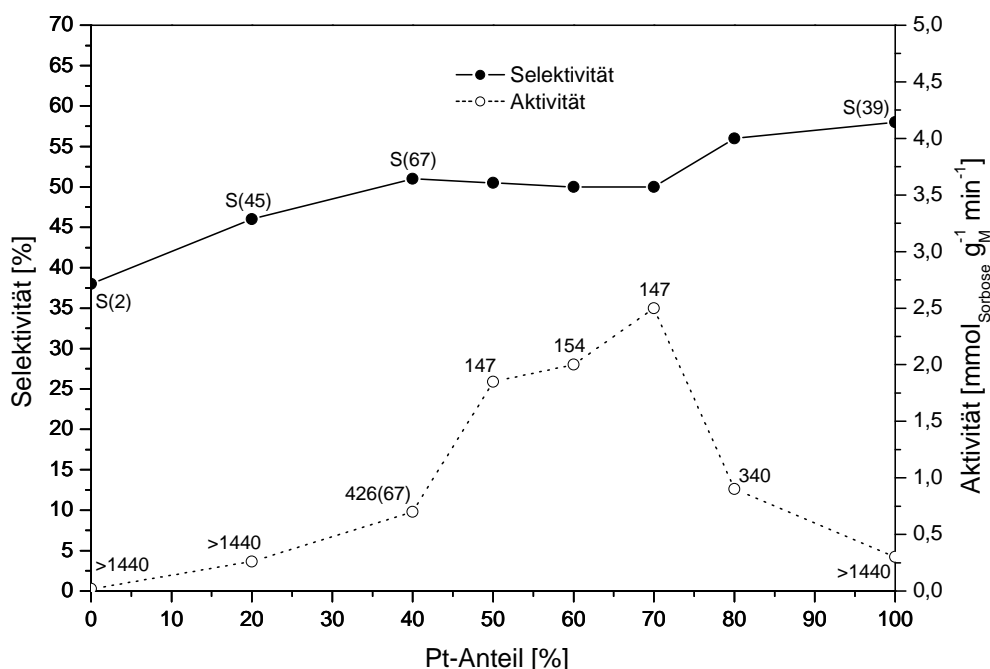


Abbildung 20. Selektivitäten bei 70 % Sorboseumsatz S_{70} (linke y-Achse) und Aktivitäten zwischen 0 und 50 % Sorboseumsatz a_{50} (rechte y-Achse) der Katalysatoren 5 % AuPt-CeO₂-NIMP 20 min 80 °C pH 3,8 in Abhängigkeit vom Pt-Anteil. Die Zahlen neben der Aktivitätskurve geben die entsprechenden Reaktionszeiten bis 70 % Sorboseumsatz t_{70} in Minuten an.

Die Katalysatoren mit hohem Anteil an Gold zeigen wiederum eine vergleichsweise niedrige Selektivität (weniger als 40 % für den Goldkatalysator); Die Katalysatoren mit einem hohen Platinanteil sind am selektivsten (56 - 58 %) und die Katalysatoren mit einem Au:Pt-Verhältnis zwischen 60:40 und 30:70 zeigen sehr ähnliche Selektivitäten, die bei 50 - 52 % liegen.

Auch hier zeigen gold- und platinreiche Katalysatoren sehr niedrige Aktivitäten und lange Reaktionszeiten bis 70 % Umsatz. Die höchsten Aktivitäten a_{50} und die kürzesten Reaktionszeiten t_{70} erreichen die Katalysatoren Au:Pt-50:50, 40:60 und 30:70.

Die allgemeinen Trends gleichen auch hier den bisher beschriebenen, und ein ausgewogenes Au:Pt-Verhältnis zeigt das beste katalytische Verhalten.

5.3.1.5. Katalysator 5 % AuPt-CeO₂-NIMP 45 min 80 °C Citrat 5 min / 5 NaBH₄

Als letztes wird der Einfluss des Au:Pt-Verhältnisses auf die Selektivität und Aktivität anhand von einigen Katalysatoren 5 % AuPt-CeO₂-NIMP 45 min 80 °C Citrat 5 min / 5 NaBH₄ untersucht, bei denen die Präparationsprozedur, vor allem die Reduktion, im Vergleich zu den oben beschriebenen 5 % AuPt-CeO₂-NIMP 20 min 80 °C pH 3,8 Katalysatoren verändert wurde. Dabei wird auf Tests mit goldreichen Katalysatoren verzichtet, weil diese bisher in keiner der Experimentreihen gute Ergebnisse gezeigt haben. Die Untersuchungen konzentrieren sich auf höhere Pt-Anteile ab einem Au:Pt-Verhältnis von 50:50. Die Ergebnisse der durchgeführten Experimente sind in Abbildung 21 zu sehen. Neben den Selektivitäten S_{70} und Aktivitäten a_{50} sind im Diagramm Zeiten bis 90 % Umsatz t_{90} für diese recht aktiven Katalysatoren aufgetragen. Zur besseren Vergleichbarkeit sind die genannten Werte und zusätzlich Reaktionszeiten bis 70 % Umsatz t_{70} der NIMP-Katalysatoren und des Referenzkatalysators Escat 24 in Tabelle 11 zusammengefasst.

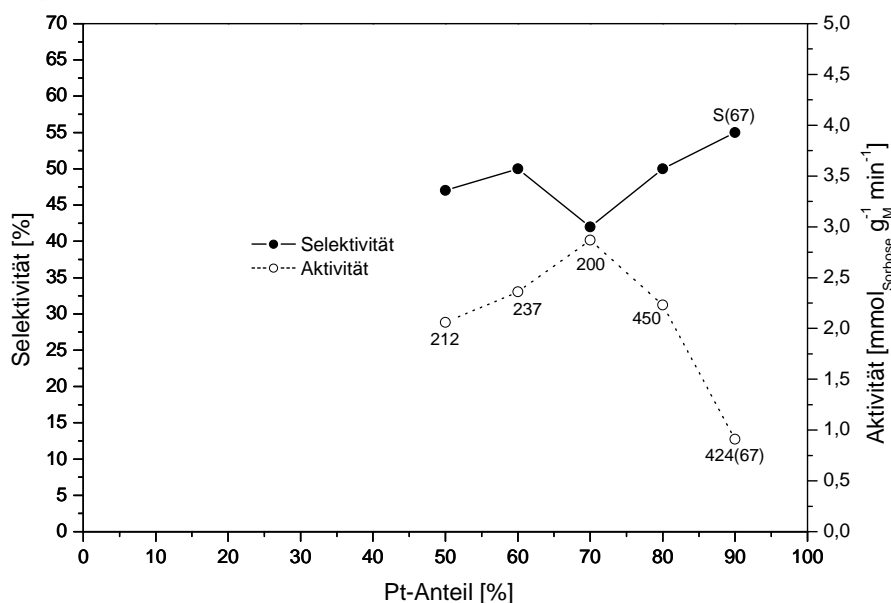


Abbildung 21. Selektivitäten bei 70 % Sorboseumsatz S_{70} (linke y-Achse) und Aktivitäten zwischen 0 und 50 % Sorboseumsatz a_{50} (rechte y-Achse) der Katalysatoren 5 % AuPt-CeO₂-NIMP 45 min 80 °C Citrat 5 min / 5 NaBH₄ in Abhängigkeit vom Pt-Anteil. Die Zahlen neben der Aktivitätskurve geben die entsprechenden Reaktionszeiten bis 90 % Sorboseumsatz t_{90} in Minuten an.

Tabelle 11. Selektivitäten bei 70 % Sorboseumsatz S_{70} , Aktivitäten zwischen 0 und 50 % Sorboseumsatz a_{50} und Reaktionszeiten bis 70 und 90 % Sorboseumsatz t_{70} und t_{90} der Katalysatoren 1 % AuPt-CeO₂-NIMP 45 min 80 °C Citrat 5 min / 5 NaBH₄ mit unterschiedlichen Au:Pt-Massenverhältnissen und des Referenzkatalysators Escat 24

Au:Pt-Verhältnis des Katalysators	Selektivität S_{70} [%]	Aktivität a_{50} [mmol _{Sorbose} ·g _M ⁻¹ ·min ⁻¹]	Zeit t_{70} [min]	Zeit t_{90} [min]
50:50	47	2,1	106	212
40:60	50	2,4	97	237
30:70	42	2,9	78	200
20:80	50	2,2	141	450
10:90	55	0,9	424 (t_{67})	-
Referenz	41	1,5	122	200

Aus den Ergebnissen geht hervor, dass der Katalysator AuPt-10:90 die höchste Selektivität von 55 % aber eine unbefriedigende Aktivität aufweist, ähnlich wie bei den bisher untersuchten platinreichen Katalysatoren. Der Katalysator AuPt-50:50 zeigt dagegen eine Selektivität von fast 50 %, eine vergleichsweise hohe Aktivität a_{50} von ca. 2 mmol_{Sorbose}·g_M⁻¹·min⁻¹ und kurze Reaktionszeiten bis 70 % (106 Minuten) bzw. 90 % (212 Minuten) Sorboseumsatz. Damit ist eine höhere Selektivität im Vergleich zu dem Referenzkatalysator bei ähnlichen t_{70} - und t_{90} -Zeiten erreicht.

5.3.1.6. Zusammenfassung

Bei der Betrachtung der gesamten im Kapitel 5.3.1 präsentierten Ergebnisse der Variation des Au:Pt-Verhältnisses der Katalysatoren für den Einsatz in der selektiven Direkt-oxidation von L-Sorbose fällt auf, dass die gleichen Tendenzen praktisch bei allen untersuchten Gold-Platin-Katalysatoren in mehr oder weniger starker Ausprägung auftreten, auch wenn die Absolutwerte der erreichten Selektivitäten und Aktivitäten von Testreihe zu Testreihe teilweise deutlich unterschiedlich sind. Die beobachteten gemeinsamen allgemeinen Trends sind die folgenden:

- Selektivitäten der Bildung der 2-Keto-L-gulonsäure sind für Goldkatalysatoren am niedrigsten und für Platinkatalysatoren am höchsten. Bimetallkatalysatoren mit mittleren Massenverhältnissen zwischen Gold und Platin liegen dazwischen.
- Aktivitäten sind sowohl für gold- als auch für platinreiche Katalysatoren sehr gering. Bei moderaten Au:Pt-Verhältnissen werden Aktivitätsmaxima und Minima der bis zu einem hohen Sorboseumsatz benötigten Reaktionszeiten erreicht.
- Katalysatoren mit einem ausgewogenen Au:Pt-Verhältnis von 50:50 zeigen meist eine optimale Kombination der drei relevanten Katalysatorcharakteristika (S_{70} , a_{50} und t_{90} bzw. t_{70}). Je nach Katalysatorsystem liefert aber auch ein Au:Pt-Verhältnis bis 30:70 bzw. 20:80 gute Ergebnisse.

- Mit einigen Katalysatoren werden Selektivitäten der Bildung von 2-Keto-L-gulonsäure von etwa 50 % erreicht, was eine Verbesserung im Vergleich zu dem Referenzkatalysator Escat 24 darstellt.

Daher wird ein Au:Pt-Massenverhältnis von 50:50 als Standard für alle weiteren Untersuchungen gewählt.

5.3.2. Gesamtedelmetallgehalt der Katalysatoren

Die Beladung eines Trägers mit Edelmetall als katalytisch aktiver Komponente kann eine entscheidende Rolle für die Eigenschaften des resultierenden Katalysators spielen, vor allem für seine Aktivität. Eine Erhöhung der Metallbeladung kann mit einer Vergrößerung der durchschnittlichen Größe der Edelmetallpartikel auf dem Träger begleitet werden und umgekehrt ^[133;189]. Wie im Kapitel 3.3.1 bereits angesprochen, ändern sich dadurch geometrische und elektronische Eigenschaften der Metallpartikel, was eine unmittelbare Auswirkung auf die Katalyse haben kann. Die Partikelgröße hat insbesondere in der Goldkatalyse eine enorme Bedeutung, wobei sich sehr kleine Goldpartikel in zahlreichen Reaktionen als besonders aktiv zeigen. Die Partikelgröße kann sich aber auch auf die Selektivität auswirken ^[190].

Aus diesen Gründen wird der Einfluss des Gesamtedelmetallgehalts verschiedener AuPt-Bimetallkatalysatoren auf die Selektivität der Bildung von 2-Keto-L-gulonsäure und auf die Aktivität der Katalysatoren beim Einsatz in der Oxidation von L-Sorbose untersucht. Die Variation der Metallbeladung wird an drei unterschiedlichen Katalysatorsystemen durchgeführt:

- AuPt-50:50-Al₂O₃-NIMP
- AuPt-50:50-Al₂O₃-IW
- AuPt-50:50-CeO₂-NIMP 45 min 80 °C

Beim Einsatz der Katalysatoren in der Sorboseoxidation wird die Katalysatormenge so angepasst, dass die Edelmetallkonzentration (Gold und Platin zusammen) bei jedem Versuch 0,4 g_M·l⁻¹ beträgt, das heißt zum Beispiel 40 g eines einprozentigen aber nur 8 g eines fünfprozentigen Katalysators pro Liter Reaktionsmischung. Eine Ausnahme stellt der Katalysator mit 0,1 % Beladung dar, bei dem wegen eines hohen Feststoffanteils in der Reaktionssuspension eine Konzentration von nur 0,14 g_M·l⁻¹ eingestellt werden kann.

5.3.2.1. Katalysator AuPt-50:50-Al₂O₃-NIMP

Bei dem Katalysator AuPt-50:50-Al₂O₃-NIMP erfolgt die Variation in einem Bereich zwischen 0,1 und 10 % Gesamtbeladung an Gold und Platin. In Abbildung 22 sind die Ergebnisse der Katalysatoren beim Einsatz in der Oxidation von L-Sorbose gezeigt.

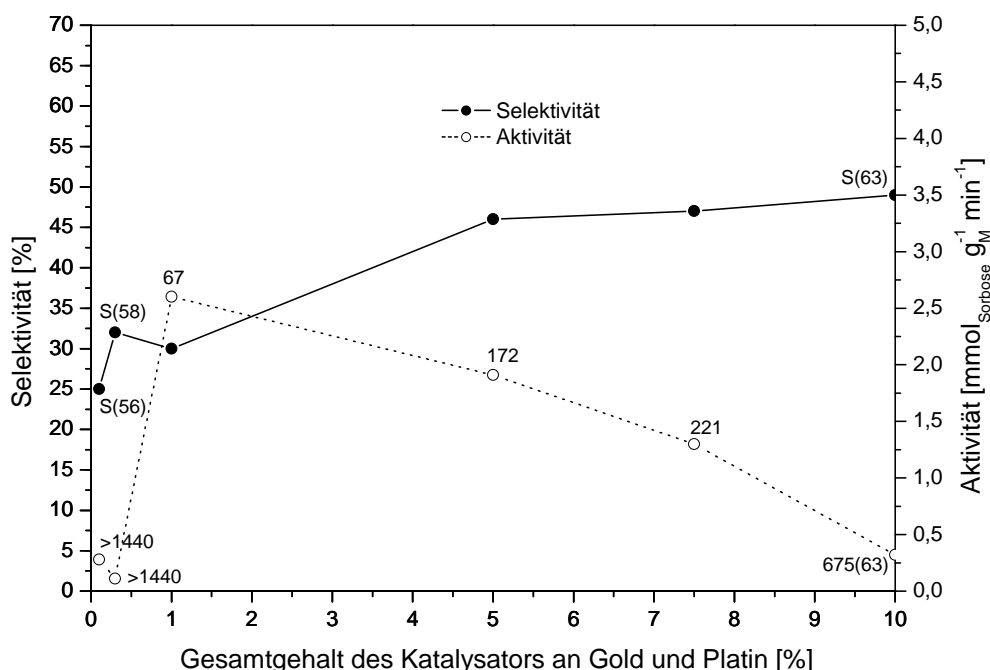


Abbildung 22. Selektivitäten bei 70 % Sorboseumsatz S_{70} (linke y-Achse) und Aktivitäten zwischen 0 und 50 % Sorboseumsatz a_{50} (rechte y-Achse) der Katalysatoren AuPt-50:50- Al_2O_3 -NIMP in Abhängigkeit vom Gesamtgehalt der Katalysatoren an Gold und Platin. Die Zahlen neben der Aktivitätskurve geben die entsprechenden Reaktionszeiten bis 70 % Sorboseumsatz t_{70} in Minuten an.

Die Selektivitäten S_{70} der mit 0,1 - 1 % Gold und Platin beladenen Katalysatoren sind sehr niedrig und liegen bei etwa 25 - 30 %. Zwischen 1 % und 5 % Gesamtgehalt an Gold und Platin kommt es zu einem deutlichen Anstieg der Selektivität von 30 auf 46 %. Bei noch höheren Beladungen bleiben die erreichten Selektivitätswerte konstant bzw. nehmen höchstens nur noch geringfügig zu.

Die spezifischen Aktivitäten der Katalysatoren mit sehr niedrigen Beladungen von 0,1 und 0,3 % sind auffällig klein, weshalb sehr lange Reaktionszeiten zum Erreichen von hohen Umsätzen erforderlich sind. Bei einer Erhöhung der Beladung von 0,3 auf 1 % kommt es zu einem sprunghaftigen Anstieg der Aktivität a_{50} um etwa das 200fache auf $2,6 \text{ mmol}_{\text{Sorbose}} \cdot \text{g}_M^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ und einer Verkürzung der Zeit bis 70 % Sorboseumsatz auf 67 Minuten (die Zeit bis 90 % Umsatz beträgt nur 107 Minuten). Eine weitere Erhöhung des Edelmetallgehalts führt zu einem allmählichen Abfall der Anfangsaktivität und einer Verlängerung der Reaktionszeiten.

Diese Ergebnisse können unterschiedlich interpretiert werden. Einerseits könnten die extrem kleinen Edelmetallpartikel, die bei 0,1 und 0,3 % Beladung erwartet werden, inaktiv in der Oxidation von L-Sorbose sein. Das heißt, die katalytische Oxidation von L-Sorbose würde eine starke Partikelgrößenabhängigkeit zeigen. Andererseits wäre es möglich, dass die kleineren Partikel besonders empfindlich gegenüber Deaktivierung durch L-Sorbose, Reaktionsprodukte oder Sauerstoff sind und sehr leicht vergiftet werden. Größere Partikel, die vermehrt bei hohen Beladungen erwartet werden, zeigen aber ebenfalls eine verringerte Aktivität, so dass es eine optimale Beladung mit einem Optimum der Partikelgröße bzw. -form gibt, bei der sowohl die Aktivität als auch die Selektivität akzeptabel sind.

Der fünfprozentige Katalysator scheint hier insgesamt einen guten Kompromiss zwischen einer erhöhten Selektivität und einer akzeptablen Aktivität zu bieten.

5.3.2.2. Katalysator AuPt-50:50-Al₂O₃-IW

Bei dem Katalysator AuPt-50:50-Al₂O₃-IW erfolgt die Variation in einem Bereich zwischen 1 und 30 % Gesamtbeladung an Gold und Platin. Abbildung 23 zeigt die Ergebnisse der Experimente.

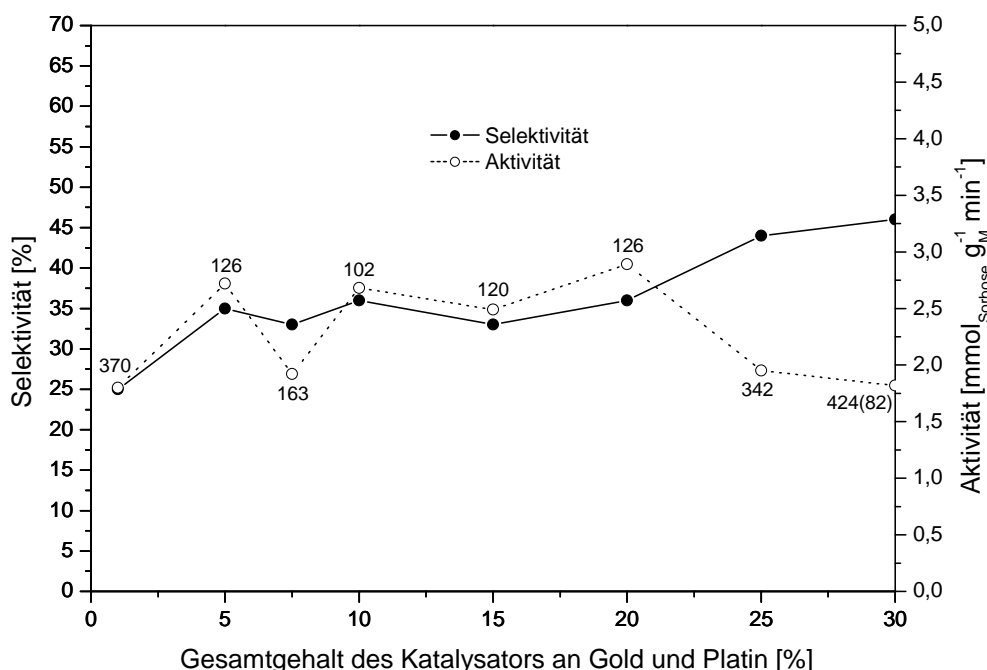


Abbildung 23. Selektivitäten bei 70 % Sorboseumsatz S_{70} (linke y-Achse) und Aktivitäten zwischen 0 und 50 % Sorboseumsatz a_{50} (rechte y-Achse) der Katalysatoren AuPt-50:50-Al₂O₃-IW in Abhängigkeit vom Gesamtgehalt der Katalysatoren an Gold und Platin. Die Zahlen neben der Aktivitätskurve geben die entsprechenden Reaktionszeiten bis 90 % Sorboseumsatz t_{90} in Minuten an.

Die Selektivität S_{70} steigt zuerst von 25 % bei 1 % Gesamtbeladung auf 35 % bei 5 % Beladung an, bleibt dann bis zu einem Gesamtgehalt des Katalysators an Gold und Platin von 20 % nahezu konstant und nimmt bei noch höheren Beladungen bis auf 45 % zu.

Die spezifische Aktivität a_{50} nimmt bei 5 % Beladung im Vergleich zu 1 % zu, gleichzeitig wird die Reaktionszeit bis 90 % Sorboseumsatz kürzer. In einem Bereich zwischen 5 und 20 % Beladung bleibt die Aktivität der Katalysatoren annähernd gleich. Zu einem Abfall der Aktivität und einer deutlichen Zunahme der Reaktionsdauer kommt es erst bei extrem hohen Metallbeladungen von 25 - 30 %.

Diese Ergebnisse lassen zusammen mit den oben vorgestellten Resultaten der NIMP-Katalysatoren vermuten, dass die hier benutzte IW-Katalysatorpräparationsmethode es ermöglicht, eine hohe Einheitlichkeit der Größe bzw. der Form der Edelmetallpartikel auf dem Träger in einem weiten Konzentrationsbereich und sogar bei sehr hohen Beladungen zu erreichen.

5.3.2.3. Katalysator AuPt-50:50-CeO₂-NIMP 45 min 80 °C

Anhand der AuPt-50:50-Al₂O₃-NIMP-Katalysatoren (s. Kapitel 5.3.2.1) konnte gezeigt werden, dass eine Gesamtbeladung an Gold und Platin von 5 % eine optimale Kombination der katalytischen Eigenschaften Selektivität, Anfangsaktivität und Reaktionsdauer bewirkte. Die Verwendung von Ceroxid statt Aluminiumoxid als Trägermaterial könnte zu einer Verschiebung des Optimums führen. Aus diesem Grund wird der Einfluss der Edelmetallbeladung zusätzlich an AuPt-50:50-Bimetallkatalysatoren mit CeO₂ als Träger untersucht (AuPt-50:50-CeO₂-NIMP 45 min 80 °C). Der Edelmetallgehalt wird dabei von 0,5 bis 5 % variiert. Abbildung 24 zeigt die Ergebnisse, die unter Verwendung dieser Katalysatoren zur Oxidation von L-Sorbose erhalten werden.

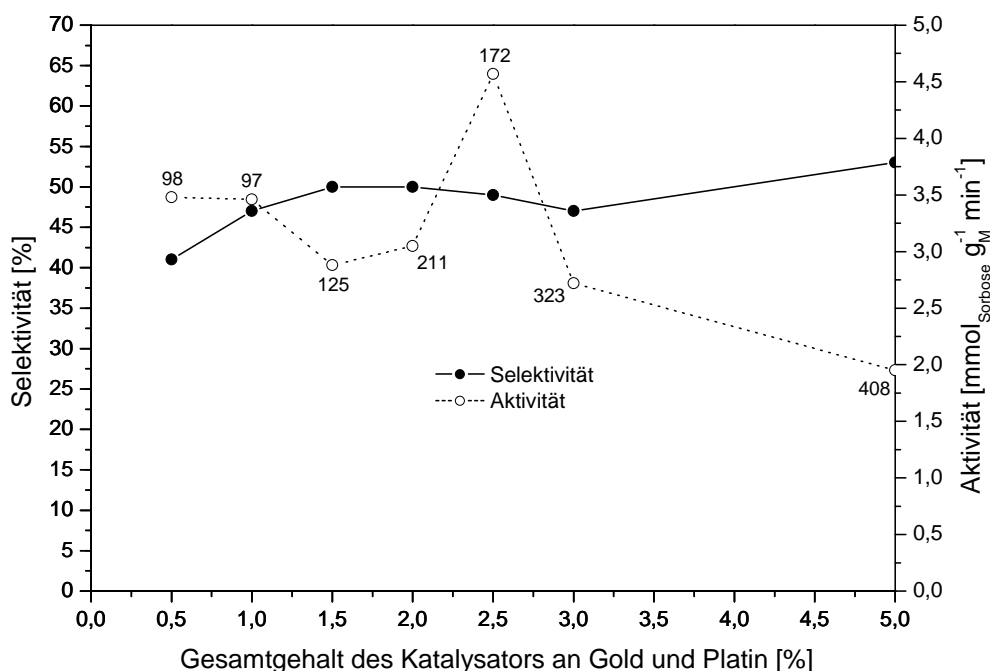


Abbildung 24. Selektivitäten bei 70 % Sorboseumsatz S_{70} (linke y-Achse) und Aktivitäten zwischen 0 und 50 % Sorboseumsatz a_{50} (rechte y-Achse) der Katalysatoren AuPt-50:50-CeO₂-NIMP 45 min 80 °C in Abhängigkeit vom Gesamtgehalt der Katalysatoren an Gold und Platin. Die Zahlen neben der Aktivitätskurve geben die entsprechenden Reaktionszeiten bis 90 % Sorboseumsatz t_{90} in Minuten an.

Die Selektivität des Katalysators mit 0,5 % Gold und Platin ist vergleichsweise niedrig (41 %). Für Katalysatoren mit 1 - 3 % Edelmetallgehalt bleibt sie annähernd konstant bei 47 - 50 % und steigt bei 5 % Gesamtbeladung auf 53 % leicht an. Insgesamt sind hier die Selektivitätsunterschiede insbesondere in einem Bereich zwischen 1 und 5 % nicht sehr stark ausgeprägt.

Eine Erhöhung der Beladung führt zu einem steten Abfall der katalytischen Aktivität und einer Zunahme der Reaktionszeit t_{90} mit Ausnahme des Katalysators mit 2,5 % Gold und Platin auf dem Träger.

Bei einem Gesamtedelmetallgehalt von 5 % wird also die höchste Selektivität in Verbindung mit einer zwar verringerten aber immer noch akzeptablen Aktivität erreicht.

5.3.2.4. Zusammenfassung

Zusammenfassend für das gesamte Kapitel 5.3.2 lassen sich folgende allgemeine Tendenzen benennen:

- Die Selektivität der Bildung der 2-Keto-L-gulonsäure aus L-Sorbose nimmt mit steigender Gesamtbeladung des verwendeten Katalysators an Gold und Platin zu.
- Die Aktivität der Katalysatoren nimmt mit steigender Beladung ab (die Reaktionszeiten werden länger). Eine Ausnahme tritt unter Verwendung von Katalysatoren mit sehr niedrigen Beladungen von 0,1 - 0,3 % (AuPt-50:50-Al₂O₃-NIMP) auf. Diese Katalysatoren zeigen nur sehr geringe Aktivitäten.
- Es existiert eine optimale Beladung, die die beste Kombination aus hoher Selektivität und schneller Reaktion bietet. Ein Edelmetallgehalt im mittleren Bereich (5 %) wird deshalb für weitere katalytische Tests gewählt.

5.3.3. Katalysatorträger

Wie im Kapitel 3.3.1 bereits diskutiert, kann der Katalysatorträger vielfältige Funktionen erfüllen. Das Trägermaterial kann die Eigenschaften des Katalysators (Selektivität, Aktivität, Stabilität) maßgeblich beeinflussen. Deshalb ist die richtige Wahl des Trägers für eine konkrete Anwendung von großer Bedeutung, wenn es um eine Maximierung von Produktausbeuten, Reaktionsgeschwindigkeiten und der Lebensdauer des Katalysators geht ^[191-194].

In dieser Arbeit werden verschiedene Typen von Aluminiumoxidpulvern mit unterschiedlichen Eigenschaften (Partikelgröße, BET-Oberfläche, Porenvolumen und Porendurchmesser) verwendet, um Katalysatoren nach gleicher Präparationsvorschrift herzustellen (Katalysatoren 5 % AuPt-50:50-Träger-NIMP), in der Direktoxidation von L-Sorbose einzusetzen und hinsichtlich der erreichten Selektivitäten und Aktivitäten miteinander zu vergleichen.

Darüber hinaus werden auch andere Träger zu diesem Zweck eingesetzt, vor allem verschiedene Metalloxide, aber auch andere anorganische Materialien wie Aktivkohle, schwer lösliche Hydroxide und ein Metallsalz.

Alle Katalysatoren werden unter gleichen Reaktionsbedingungen (Standardreaktionsbedingungen der Oxidation von L-Sorbose) getestet. Die Ergebnisse werden in den folgenden Kapiteln vorgestellt.

5.3.3.1. Verwendung von verschiedenen Aluminiumoxidpulverträgern zur Katalysatorherstellung

Die Katalysatorpräparation nach der NIMP-Standardmethode erfolgt in dieser Arbeit unter Verwendung des Aluminiumoxidpulverträgers Puralox KR-90 (δ/τ -Al₂O₃). Außer

diesem Träger werden eine Reihe von anderen Al_2O_3 -Trägern zur Herstellung von AuPt-Bimetallkatalysatoren 5 % AuPt-50:50-Träger-NIMP verwendet.

Die Ergebnisse der katalytischen Tests (Selektivitäten S_{70} , Aktivitäten a_{50} und Reaktionszeiten t_{90} bzw. abweichend Zeiten für Sorboseumsätze kleiner als 90 %) sind für alle hier untersuchten Katalysatoren mit Aluminiumoxid als Träger in Tabelle 12 zusammengefasst.

Tabelle 12. Selektivitäten bei 70 % Sorboseumsatz S_{70} , Aktivitäten zwischen 0 und 50 % Sorboseumsatz a_{50} und Reaktionszeiten bis 90 % Sorboseumsatz t_{90} der Katalysatoren 5 % AuPt-50:50-Träger-NIMP mit unterschiedlichen Typen von Aluminiumoxidpulvern als Träger und des Referenzkatalysators Escat 24 (ebenfalls 5 % Pt- Al_2O_3)

Aluminiumoxid	Selektivität S_{70} [%]	Aktivität a_{50} [mmol _{Sorbose} ·g _M ⁻¹ ·min ⁻¹]	Zeit t_{90} [min]
Puralox KR-90	46	1,9	435 (t_{86})
Puralox SCFa-90	52	1,5	655
Pural SB*	44	1,9	357
Pural 200*	47	2,0	333
Dispall 23N4-80*	43	2,5	210
Disperal*	47	1,3	422 (t_{79})
Disperal P2*	46	1,1	459 (t_{81})
Disperal HP14*	43	2,9	167
Referenz	41	1,5	200

* Aktivierung des Trägers für 3 Stunden bei 550 °C an der Luft vor der Katalysatorpräparation

Alle Katalysatoren zeigen ähnliche Selektivitäten der Bildung von 2-Keto-L-gulonsäure (43 - 47 %). Nur der Katalysator mit Puralox SCFa-90 als Träger erreicht eine etwas höhere Selektivität von 52 %.

Größere Unterschiede werden beim Vergleich der Aktivitäten und der Reaktionszeiten deutlich. Die höchsten Aktivitäten und die kürzesten Reaktionszeiten t_{90} werden von Katalysatoren mit Dispall 23N4-80 und mit Disperal HP14 als Träger erreicht (nur 210 bzw. 167 Minuten bis 90 % Sorboseumsatz). Diese beiden Katalysatoren zeigen somit etwa gleiche Reaktionszeiten bei ähnlichen Selektivitäten (43 %) wie der Referenzkatalysator. Der selektivere Katalysator mit Puralox SCFa-90 als Träger benötigt wesentlich länger (655 Minuten), bis 90 % Umsatz erreicht sind.

Somit zeigt keiner der hier untersuchten Katalysatoren auffällige Merkmale, die für weitere Untersuchungen in dieser Reaktion von besonderem Interesse wären. Außerdem lassen sich keine eindeutigen Zusammenhänge zwischen den Charakteristika der Al_2O_3 -Pulver und den Eigenschaften der entsprechenden Katalysatoren erkennen.

5.3.3.2. Verwendung von anderen anorganischen Pulverträgern zur Katalysatorherstellung

Andere Metalloxide als Aluminiumoxid und weitere anorganische Materialien werden ebenfalls als Träger für die 5 % AuPt-50:50-Träger-NIMP-Bimetallkatalysatoren verwendet. Die Ergebnisse, die von den entsprechenden Katalysatoren in der Oxidation von L-Sorbose gezeigt werden, sind in Tabelle 13 dargestellt. Da viele der untersuchten Katalysatoren einen Umsatz von 90 % nicht erreichen konnten, werden hier Reaktionszeiten bis 70 % Sorboseumsatz t_{70} für den Vergleich herangezogen.

Tabelle 13. Selektivitäten bei 70 % Sorboseumsatz S_{70} , Aktivitäten zwischen 0 und 50 % Sorboseumsatz a_{50} und Reaktionszeiten bis 70 % Sorboseumsatz t_{70} der Katalysatoren 5 % AuPt-50:50-Träger-NIMP mit unterschiedlichen pulverförmigen anorganischen Substanzen als Träger und des Referenzkatalysators Escat 24

Träger	Anbieter	Selektivität S_{70} [%]	Aktivität a_{50} [mmol _{Sorbose} ·g _M ⁻¹ ·min ⁻¹]	Zeit t_{70} [min]
Al ₂ O ₃ Puralox KR-90	Sasol	46	1,9	172
CeO ₂ (99,9 %)	Chempur	55	1,0	248
CeO ₂ (99,99 %)	Chempur	54 (S_{37})	0,2 (a_{37})	417 (t_{37})
Ce(OH) ₄	Chempur	42	2,0	153
ZrO ₂	Chempur	51	2,2	112
ZrO ₂	Riedel-de Haën	55	0,7	453
Zr(OH) ₄	Aldrich	55	0,7	450
TiO ₂ P25	Degussa	48	2,7	67
TiO ₂ (Anatas)	Sachtleben	53	0,6	450
TiO ₂ (Rutil)	Otavia Minerals	45	3,2	84
MnO ₂	Sigma	37 (S_{44})	0,07 (a_{44})	1386 (t_{44})
ZnO ₂	Fluka	55 (S_{21})	0,04 (a_{21})	1380 (t_{21})
SnO ₂	Sigma	50	3,0	81
La ₂ O ₃	Chempur	26 (S_5)	0,03 (a_5)	387 (t_5)
BaSO ₄	Prolabo	50	2,3	134
Y ₂ O ₃	Chempur			
HfO ₂	Chempur	46 (S_{42})	0,3 (a_{42})	412 (t_{42})
Nb ₂ O ₅	Chempur	49	2,2	123
Aktivkohle Norit Sx1G	Norit	46	2,1	180
Aktivkohle Norit PN2	Norit	43 (S_{59})	0,4	442 (t_{59})
Referenz (Escat 24)		41	1,5	122

Die Selektivitäten variieren in einem Bereich zwischen 26 % (La₂O₃ als Träger) und etwa 55 % (CeO₂, ZrO₂, Zr(OH)₄, TiO₂ (Anatas) und ZnO₂). Die Mehrheit der Katalysatoren erreicht Selektivitäten von 40 - 50 %.

Die Unterschiede in den Aktivitäten a_{50} und Reaktionszeiten t_{70} je nach verwendetem Trägermaterial sind viel ausgeprägter. Allerdings weisen die aktivsten Katalysatoren nicht unbedingt die höchsten Selektivitäten auf. Unter den Katalysatoren mit den besten Selektivitäten scheint der Katalysator mit CeO_2 als Träger (99,9 %, Fa. Chempur) dank der relativ kurzen Reaktionszeit bis 70 % Umsatz einer der interessantesten im Hinblick auf eine mögliche Weiterentwicklung zu sein. Außerdem sind die Träger TiO_2 P25 (Degussa) und ZrO_2 (Chempur) vor allem wegen der kurzen Reaktionszeiten t_{70} von 67 und 112 Minuten bzw. t_{90} von 105 und 310 Minuten kombiniert mit einer vergleichsweise hohen Selektivität von etwa 50 % ebenfalls interessant.

Viele der Katalysatoren, die in diesem Kapitel beschrieben wurden, konnten ähnliche oder höhere Selektivitäten und Aktivitäten in der Oxidation von L-Sorbose verglichen mit dem Referenzkatalysator 5 % Pt- Al_2O_3 Escat 24 erreichen. Die vorgestellten experimentellen Ergebnisse betonen die Wichtigkeit der Wahl eines geeigneten Trägermaterials für die Herstellung von Katalysatoren zur selektiven Direktoxidation von L-Sorbose.

5.3.4. Zusammenfassung

Die Ergebnisse des gesamten Kapitels 5.3 „Katalysatorzusammensetzung“ erlaubt folgende allgemeine Aussagen:

- Die Untersuchungen ergaben, dass Gold-Platin-Bimetallkatalysatoren in der selektiven Direktoxidation von L-Sorbose zu 2-Keto-L-gulonsäure mit Sauerstoff besser abschnitten als die entsprechenden Monometallkatalysatoren. Ein balanciertes Mengenverhältnis der beiden Edelmetalle zeigte die besten Resultate.
- Der Gesamtgehalt des Katalysators an Gold und Platin spielte ebenfalls eine große Rolle. Mittlere Beladungen von etwa 5 % boten einen guten Kompromiss zwischen relativ hohen Selektivitäten und akzeptablen Geschwindigkeiten.
- Bei unterschiedlichen Materialien als Katalysatorträger zeigten sich deutliche Unterschiede bezüglich der Selektivität und Aktivität der Katalysatoren.
- Insbesondere im Hinblick auf die Selektivität konnten deutliche Verbesserungen erzielt werden. Die ersten selbst präparierten Katalysatoren zeigten Selektivitäten (bestenfalls 35 %), die deutlich unter den Werten des Referenzkatalysators (40 %) lagen. Die Selektivität konnte insgesamt auf etwa 50 - 55 % gesteigert werden, wobei auch die Aktivität der betreffenden Katalysatoren akzeptabel war.

Aus diesen Gründen konzentrieren sich die folgenden Experimente überwiegend (aber nicht ausschließlich) auf AuPt-Bimetallkatalysatoren mit einem Verhältnis von Gold zu Platin von 50:50, einer Gesamtbeladung von 5 % und Ceroxid (99,9 %, Chempur) als Katalysatorträger zusätzlich zu Aluminiumoxid Puralox KR-90.

5.4. Katalysatorpräparation

Wie im Kapitel 3.3.1.1 bereits angesprochen, kann die Wahl der Präparationsmethode und der exakten Herstellungsbedingungen von größter Bedeutung für die Charakteristika der resultierenden Katalysatoren sein. Die Bedingungen der Präparation der geträgerten Edelmetallkatalysatoren haben zum Beispiel Einfluss auf die Metalldispersion und somit auf die durchschnittliche Partikelgröße und Größenverteilung, Partikelform etc., die wiederum solche wichtigen katalytischen Eigenschaften wie Aktivität und Selektivität beeinflussen können.

Im vorliegenden Kapitel 5.4 geht es deshalb um den Einfluss der Katalysatorpräparation auf die Eigenschaften (Selektivität und Aktivität) der Gold-Platin-Bimetallkatalysatoren bei ihrem Einsatz zur selektiven Oxidation von L-Sorbose zu 2-Keto-L-gulonsäure mit Sauerstoff. Dabei werden zuerst zwei Präparationsmethoden (Nassimprägnierung NIMP und *Incipient Wetness* IW) einander gegenübergestellt. Danach werden die Ergebnisse einer näheren Untersuchung der Variation der Präparationsbedingungen für die NIMP-Methode vorgestellt.

5.4.1. Vergleich der Katalysatorpräparationsmethoden: NIMP vs. IW

Die beiden hier genannten Präparationsmethoden (Nassimprägnierung NIMP und *Incipient Wetness* IW) wurden bereits in den Kapiteln 5.3.1 und 5.3.2 vorgestellt, in denen es um den Einfluss des Au:Pt-Verhältnisses und des Gesamtedelmetallgehaltes der Katalysatoren auf die Selektivität und Aktivität in der Sorboseoxidation ging.

An dieser Stelle sollen die mit den beiden Methoden hergestellten Katalysatoren untereinander verglichen werden. Die Betonung liegt dabei auf einer Gegenüberstellung der verwendeten Präparationsmethoden unter Herausarbeitung von Gemeinsamkeiten oder Unterschieden, ohne dass die Ergebnisse noch einmal in allen Einzelheiten diskutiert werden. Für mehr Details sei auf die entsprechenden vorherigen Kapitel verwiesen.

Zuerst wird der Vergleich der Katalysatoren 1 % AuPt-Al₂O₃-NIMP und 1 % AuPt-Al₂O₃-IW mit verschiedenen Gold-Platin-Verhältnissen angeführt. Abbildung 25 zeigt die Selektivitäten (linkes Diagramm) und die Aktivitäten (rechtes Diagramm) der Katalysatoren in Gegenüberstellung.

Die Auftragung der Selektivitätswerte gegen den Pt-Anteil der Katalysatoren zeigt, dass die Kurvenverläufe für NIMP und IW sehr ähnlich sind. Das heißt, die Selektivitäten steigen mit zunehmendem Pt-Anteil. Allerdings erreichen die NIMP-Katalysatoren im Bereich von 20 bis 80 % Pt-Anteil deutlich höhere Selektivitäten im Vergleich zu den IW-Katalysatoren. Der Unterschied zwischen den Katalysatoren gleicher Zusammensetzung beträgt dabei meistens etwa 5 - 10 %.

Die Verläufe der Aktivitätskurven sind ebenfalls sehr ähnlich, und auch hier zeigen die NIMP-Katalysatoren etwas bessere Ergebnisse.

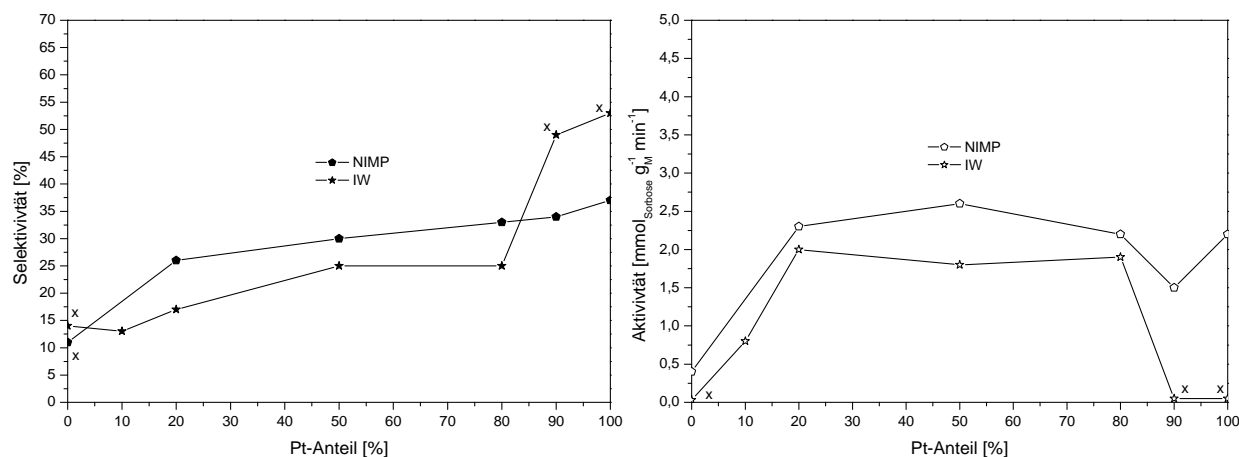


Abbildung 25. Selektivitäten bei 70 % Sorboseumsatz S_{70} (linkes Diagramm) und Aktivitäten zwischen 0 und 50 % Sorboseumsatz a_{50} (rechtes Diagramm) der Katalysatoren 1 % AuPt-Al₂O₃-NIMP und 1 % AuPt-Al₂O₃-IW mit verschiedenen Pt-Anteilen. Mit x sind die Werte bei geringeren Umsätzen gekennzeichnet (langsame Reaktion).

Ein analoger Vergleich der Katalysatoren AuPt-50:50-Al₂O₃-NIMP und AuPt-50:50-Al₂O₃-IW mit unterschiedlichen Gesamtbeladungen an Gold und Platin findet sich in Abbildung 26.

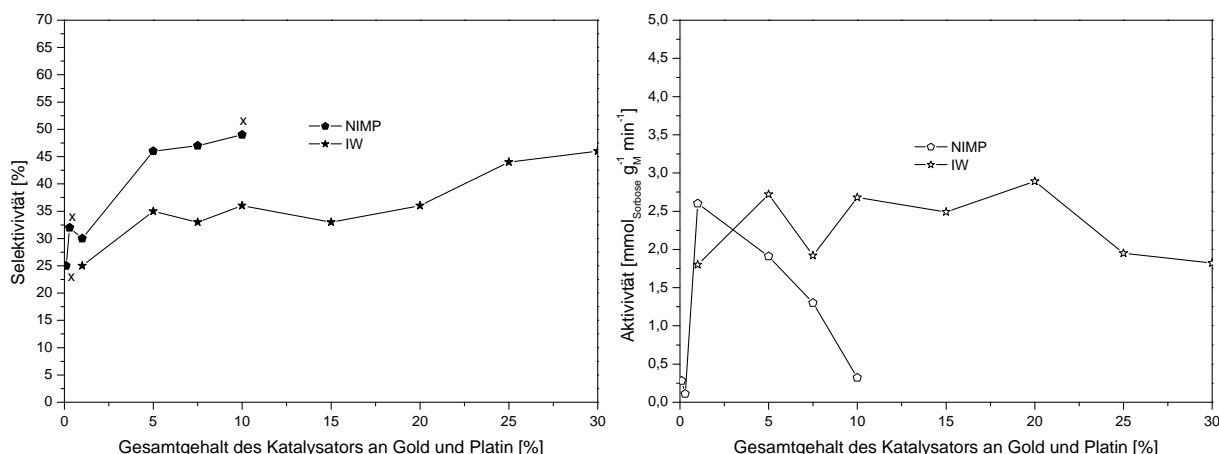


Abbildung 26. Selektivitäten bei 70 % Sorboseumsatz S_{70} (linkes Diagramm) und Aktivitäten zwischen 0 und 50 % Sorboseumsatz a_{50} (rechtes Diagramm) der Katalysatoren AuPt-50:50-Al₂O₃-NIMP und AuPt-50:50-Al₂O₃-IW mit verschiedenen Gesamtbeladungen an Gold und Platin. Mit x sind die Werte bei geringeren Umsätzen gekennzeichnet (langsame Reaktion).

Auch in diesen experimentellen Reihen sind die allgemeinen Tendenzen im Verlauf der Selektivitätskurven für beide Präparationsmethoden gleich. Beide Katalysatorreihen demonstrieren einen Anstieg der erreichten Selektivitäten mit steigender Gesamtedelmetallbeladung. Die Selektivitäten der NIMP-Katalysatoren übersteigen dabei die entsprechenden Werte der IW-Katalysatoren um etwa 10 bis 15 %.

Die Abhängigkeit der Aktivitäten von der Beladung ist im Prinzip ähnlich mit einem Maximum bei einem bestimmten Edelmetallgehalt (1 % für NIMP-Katalysatoren) bzw. in einem größeren Bereich (bis 20 % für IW). Darin liegt auch ein bedeutender Unterschied zwischen den Katalysatoren, die nach den beiden Methoden präpariert wurden: NIMP-Katalysatoren mit nur einer relativ niedrigen Beladung sind ausreichend aktiv,

wohingegen es mit Hilfe der IW-Methode gelingt, auch sehr hoch beladene aktive AuPt-Bimetallkatalysatoren herzustellen.

Für den Katalysator 5 % AuPt-50:50-CeO₂-NIMP 45 min 80 °C Citrat 5 min / 5 NaBH₄ mit einem recht hohen Edelmetallgehalt liegen TEM-Analysen vor. Anhand der Aufnahmen kann festgestellt werden, dass kleine Metallpartikel von wenigen Nanometern Durchmesser neben großen Partikelagglomeraten auf dem Träger zu finden sind, s. Abbildung 27.

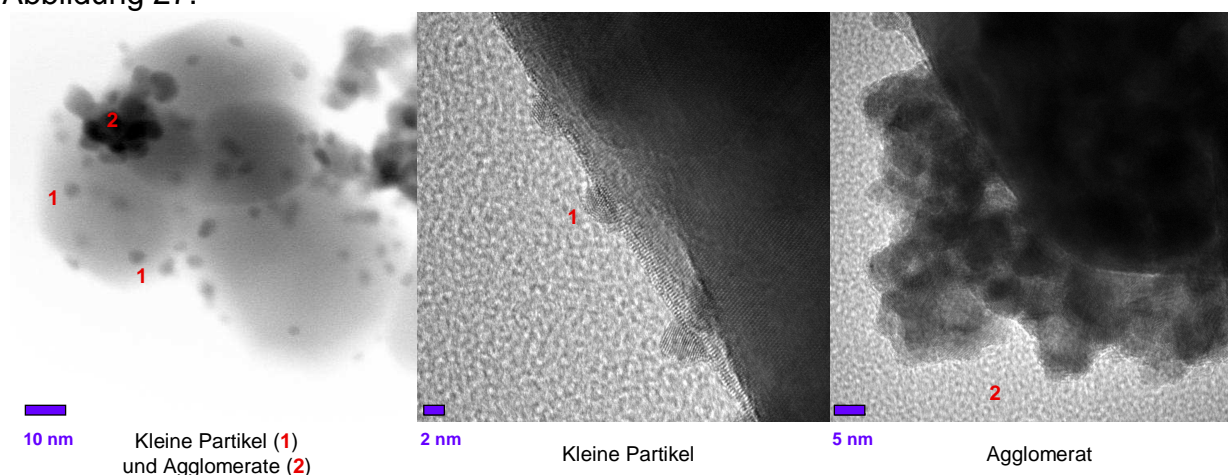


Abbildung 27. TEM-Analysen des Katalysators 5 % AuPt-50:50-CeO₂-NIMP 45 min 80 °C Citrat 5 min / 5 NaBH₄

Möglicherweise sind die Verhältnisse bei allen untersuchten höher beladenen NIMP-Katalysatoren ähnlich. Das bedeutet, neben kleineren Metallpartikeln könnte ein Anteil von größeren Partikeln oder von Partikelagglomeraten vorliegen, die vermutlich für eine verbesserte Selektivität und gleichzeitig für eine verringerte Aktivität verantwortlich wären.

Da die Selektivität der Bildung des gewünschten Reaktionsprodukts 2-Keto-L-gulonsäure aus L-Sorbose einen höheren Stellenwert im Vergleich zu der katalytischen Aktivität besitzt, sind die Resultate der NIMP-Katalysatoren insgesamt besser. Der Katalysator 5 % AuPt-50:50-Al₂O₃-NIMP bietet dabei eine recht gute Kombination der Selektivität und der Reaktionsgeschwindigkeit.

5.4.2. Variation der Bedingungen der Katalysatorpräparation nach der NIMP-Methode

Die bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, dass die nach der Methode der Nassimprägnierung hergestellten Katalysatoren bessere Ergebnisse beim Einsatz in der Selektivoxidation von L-Sorbose zu 2-Keto-L-gulonsäure brachten als entsprechende IW-Katalysatoren, insbesondere im Hinblick auf die Selektivität der Bildung des gewünschten Produkts. Deshalb wird die NIMP-Methode intensiver erforscht.

Bei der Katalysatorherstellung mittels der Nassimprägnierung können allgemein der pH-Wert, die Dauer des Kontaktes zwischen dem Träger und der Edelmetallvorstufe und

die Konzentrationen der Einzelkomponenten sowie die Temperatur während der Imprägnierung die Eigenschaften des Katalysators maßgebend beeinflussen. Eine Optimierung der Präparationsbedingungen ist also von großer Relevanz bei der Katalysatorentwicklung.

Für die Untersuchung der Einflüsse der Präparationsbedingungen der Nassimprägnierung auf die Katalysatoreigenschaften wurde ein Katalysatorsystem ausgewählt, das die besten Ergebnisse der bisherigen Entwicklung vereint. Dabei handelt es sich um einen Gold-Platin-Bimetallkatalysator mit einem Au:Pt-Verhältnis von 50:50, der insgesamt 5 % Edelmetall auf Ceroxid als Träger enthält und mit der NIMP-Methode hergestellt wird (5 % AuPt-50:50-CeO₂-NIMP).

Unter Beibehaltung der Katalysatorzusammensetzung werden nun die einzelnen Präparationsparameter der NIMP-Methode nacheinander systematisch variiert. Dazu zählen Temperatur, Imprägnierdauer, pH-Wert während der Imprägnierung sowie die Bedingungen der Reduktion im Anschluss an die Imprägnierung (Menge an Natriumborhydrid, Verwendung anderer Reduktionsmittel in Kombination mit NaBH₄ unter Variation der jeweiligen Mengen und der Dauer der einzelnen Reduktionsschritte).

Alle auf diese Weise erhaltenen Katalysatoren werden in der Oxidation von L-Sorbose hinsichtlich ihrer Selektivität und Aktivität getestet. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in den folgenden Kapiteln vorgestellt.

5.4.2.1. Einfluss der Imprägnierdauer

Die Zeit, während der sich der Träger und die Edelmetallvorstufen H₂AuCl₄ und H₂PtCl₆ miteinander in Kontakt befinden (Imprägnierdauer), ist ein wichtiger zu berücksichtigender Einflussfaktor in der Katalysatorherstellung durch die Nassimprägnierung.

Zum einen nimmt die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts eine gewisse Zeit in Anspruch. Es kann deshalb angenommen werden, dass in Abhängigkeit von der Imprägnierdauer unterschiedliche Mengen der Gold- und Platinkomponenten auf der Trägeroberfläche adsorbiert werden und dass sich mehr Edelmetall nach einem längeren Kontakt bereits vor der Reduktion auf dem Träger befindet. Das könnte wiederum zu einer gleichmäßigeren Metalldispersion bei dem fertigen Katalysator verhelfen.

Zum anderen unterliegen die Gold- und Platinkomplexe Tetrachloroaurat [AuCl₄]⁻ und Hexachloroplatinat [PtCl₆]²⁻ einer Hydrolyse in wässriger Lösung ^[195-198]. Dabei wird Chlorid in den Komplexen schrittweise durch Aqua- bzw. Hydroxyliganden ausgetauscht, wobei die Gleichgewichtseinstellung je nach Bedingungen unterschiedlich lange dauern kann. Mit zunehmender Zeit schreitet die Hydrolyse voran, so dass die beteiligten Edelmetallkomplexe immer chloridärmer werden. Das bedeutet, weniger Chlorid ist in den Komplexen direkt an Gold und Platin gebunden. Dies könnte dazu führen, dass sich auch insgesamt weniger Chlorid auf der Trägeroberfläche nach der Imprägnierung und nach der Reduktion auf dem fertigen Katalysator befindet. Chloridionen können als Katalysatorgift wirken und außerdem die Agglomeration der Metallatome auf dem Träger und damit auch ein Herabsetzen der katalytischen Aktivität fördern ^[87-90;199].

Darüber hinaus kann die Adsorptionsstärke verschiedener Komplexe an einen Oxidträger in Abhängigkeit von den anwesenden Komplexliganden deutlich variieren. Dies könnte die Metalldispersion des Katalysators direkt beeinflussen. Die Anwesenheit von Chloridliganden in der Koordinationssphäre des Metalls kann in dieser Hinsicht auch Vorteile durch stärkere Adsorption und dadurch höhere Dispersion des Metalls auf dem Träger bieten ^[200].

Das Adsorptionsverhalten verschiedener Gold- und Platinkomplexe kann sich außerdem je nach verwendetem Träger und Bedingungen der Imprägnierung unterscheiden. Zur Untersuchung des Einflusses der Imprägnierdauer unter Verwendung von HAuCl_4 und H_2PtCl_6 als Edelmetallvorstufen und CeO_2 -Pulver als Träger werden zwei Versuchsreihen bei unterschiedlichen Temperaturen der Imprägnierlösung (Raumtemperatur und $80\text{ }^\circ\text{C}$) durchgeführt, wobei die Imprägnierung jeweils 5, 20, 45 und 75 Minuten dauert. Die Lösungen der Gold- und der Platinkomponente werden frisch vor Gebrauch angesetzt (Abkürzung FL für „frische Lösung“ in den Katalysatorkurzbezeichnungen), um eine Hydrolyse bereits vor dem Einsatz zur Katalysatorpräparation zu verhindern.

Die Ergebnisse der betreffenden Katalysatoren beim Einsatz in der Oxidation von L-Sorbose sind in Abbildungen 28 (Raumtemperatur) und 29 (Imprägnierung bei $80\text{ }^\circ\text{C}$) gezeigt. Abweichend von den bisherigen Diagrammen wird hier der zweite Wert zur Beschreibung der Aktivität nicht als Zeit bis 70 oder 90 % Sorboseumsatz angegeben, sondern als Umsatz, der nach 400 Minuten Reaktionszeit erreicht wird. Der Grund ist eine insgesamt niedrigere Reaktionsgeschwindigkeit und zu lange Zeiten, die zum Erreichen von mindestens 70 % Umsatz nötig wären.

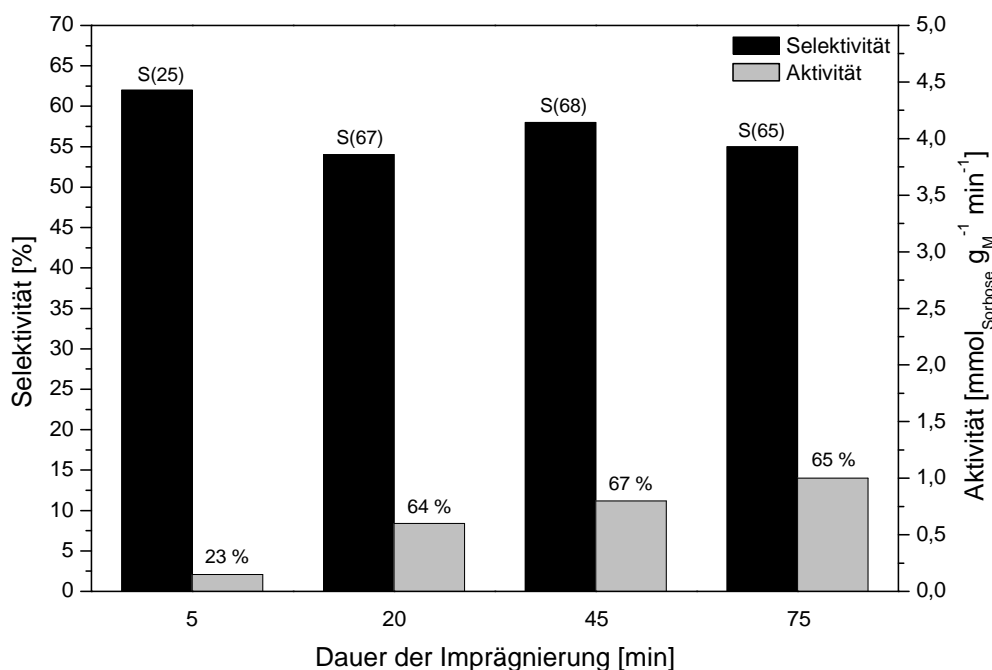


Abbildung 28. Selektivitäten S bei bestimmten erreichten Sorboseumsätzen X ($S(X)$, linke y-Achse) und Aktivitäten zwischen 0 und 50 % Sorboseumsatz a_{50} (rechte y-Achse) der Katalysatoren 5 % AuPt-FL-50:50- CeO_2 -NIMP RT (Imprägnierung bei Raumtemperatur) in Abhängigkeit von der Imprägnierdauer. Die Zahlen über den Aktivitätsbalken geben die entsprechenden Umsätze an, die nach 400 Minuten Reaktionszeit erreicht werden. Die Werte des Katalysators NIMP 20 min sind Durchschnittswerte von drei gleich präparierten Katalysatoren.

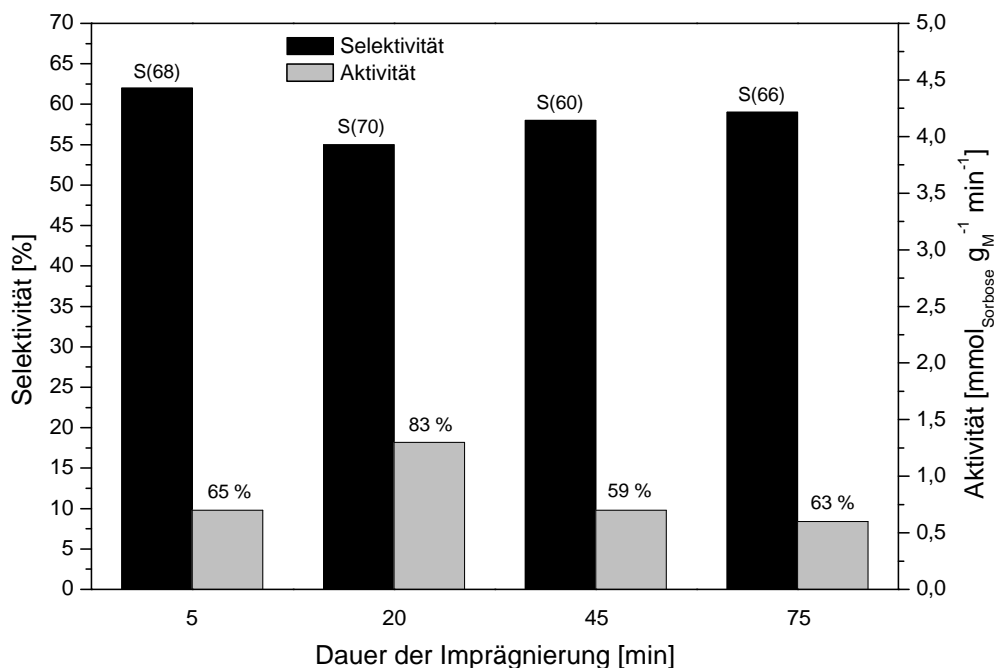


Abbildung 29. Selektivitäten S bei bestimmten erreichten Sorboseumsätzen X ($S(X)$, linke y-Achse) und Aktivitäten zwischen 0 und 50 % Sorboseumsatz a_{50} (rechte y-Achse) der Katalysatoren 5 % AuPt-FL-50:50-CeO₂-NIMP 80 °C (Imprägnierung bei 80 °C) in Abhängigkeit von der Imprägnierdauer. Die Zahlen über den Aktivitätsbalken geben die entsprechenden Umsätze an, die nach 400 Minuten Reaktionszeit erreicht werden. Die Werte des Katalysators NIMP 20 min sind Durchschnittswerte von drei gleich präparierten Katalysatoren.

Die Selektivitäten $S(X)$ der Katalysatoren zeigen ähnliche Werte, die zwischen 55 und etwa 60 % liegen.

Die Aktivitäten a_{50} sind insgesamt eher niedrig und liegen meistens etwa zwischen 0,5 und 1,3 $\text{mmol}_{\text{Sorbitose}} \cdot \text{g}_M^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ mit Ausnahme des Katalysators 5 % AuPt-FL-50:50-CeO₂-NIMP 5 min RT (5 Minuten Nassimprägnierung bei Raumtemperatur), der eine deutlich geringere Anfangsaktivität aufweist.

Sorboseumsätze nach 400 Minuten Reaktionszeit sind für die meisten Katalysatoren gleich und liegen zwischen 59 und 67 %. Es gibt zwei Ausnahmen: Zum einen ist es der Katalysator, der durch eine Imprägnierung von 5 Minuten Dauer bei Raumtemperatur hergestellt wurde und zum anderen der Katalysator nach 20 Minuten Imprägnierung bei 80 °C. Der erste Katalysator erreicht einen deutlich niedrigeren Sorboseumsatz von nur 23 % nach 400 Minuten, und der zweite ist mit durchschnittlich 83 % Umsatz nach der gleichen Reaktionszeit wesentlich schneller als der Rest.

Über die genauen Ursachen dieses Verhaltens kann nur spekuliert werden. Die Hydrolyse der Chlorokomplexe von Gold und Platin spielt vermutlich eine Rolle. Bei eher kurzen hier verwendeten Imprägnierzeiten von maximal 75 Minuten bei Raumtemperatur ist die Hydrolyse wahrscheinlich nicht sehr weit fortgeschritten und es liegen noch hohe Konzentrationen an chloridreichen Komplexen vor. Das würde die Ähnlichkeit der Katalysatoren, die durch eine Imprägnierung von 20, 45 und 75 Minuten Dauer bei Raumtemperatur hergestellt wurden, erklären. Im Vergleich dazu zeigt der Katalysator, der 5 Minuten lang imprägniert wurde, deutlich abweichende Ergebnisse. Diese Abweichungen kommen möglicherweise dadurch zustande, dass die kurze Dauer (nur 5 Mi-

nuten) der Imprägnierung zur Einstellung des Gleichgewichts der Adsorption von Edelmetallkomplexen auf dem Träger nicht ausreicht.

Bei einer längeren Imprägnierung bei Raumtemperatur würde der Anteil der teilweise hydrolysierten Komplexe zunehmen. Bei 80 °C erfolgt die Hydrolyse deutlich schneller, so dass vergleichbare Zustände der beiden Systeme nach unterschiedlichen Zeiten erreicht werden. Da es bei 80 °C eine optimale Impägnierdauer hinsichtlich der Geschwindigkeit der Umsetzung von L-Sorbose mit den resultierenden Katalysatoren gibt, ist anzunehmen, dass sich hier mehrere Einflüsse überlagern. Einerseits könnte eine Verarmung der Komplexe an Chloridionen bei längeren Einwirkzeiten eine positive Auswirkung auf die katalytische Aktivität zeigen. Andererseits wirkt sich ein weiteres Fortschreiten der Hydrolyse negativ auf die Aktivität der Katalysatoren aus. Möglicherweise zeigen die stärker hydrolysierten Komplexe, die sich nach längeren Imprägnierzeiten (45 und 75 Minuten) bei 80 °C hauptsächlich in der Lösung finden sollten, ein verändertes Adsorptionsverhalten als die Komplexe, die nach nur 20 Minuten vorliegen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Imprägnierdauer einen gewissen Einfluss auf die Eigenschaften der resultierenden Katalysatoren bei deren Einsatz in der Sorboseoxidation hat, vor allem auf die Aktivität. Die Trends in den Aktivitätsverläufen in Abhängigkeit von der Dauer der Imprägnierung sind dabei je nach gewählter Temperatur unterschiedlich. Die besten Ergebnisse unter Berücksichtigung der relevanten Faktoren Selektivität, Aktivität a_{50} und Umsatz nach 400 Minuten Reaktionszeit liefert dabei der Katalysator 5 % AuPt-FL-50:50-CeO₂-NIMP 20 min 80 °C. Deshalb wird dieser Katalysator (20 Minuten Imprägnierdauer) als Ausgangspunkt für weitere Untersuchungen hinsichtlich der Variation der NIMP-Präparationsbedingungen ausgewählt.

Außerdem machen die oben beschriebenen Unterschiede zwischen den beiden Versuchsreihen, durchgeführt bei verschiedenen Temperaturen, deutlich, dass die Wahl der Temperatur während der Imprägnierung ebenfalls eine Bedeutung für die Katalysatoreigenschaften haben könnte. Der Temperatureinfluss wird deshalb als nächstes untersucht, wobei eine Imprägnierdauer von 20 Minuten für weitere Experimente übernommen wird.

5.4.2.2. Einfluss der Temperatur

Wie bereits angesprochen ist die Temperatur während der Imprägnierung ebenfalls ein wichtiger Faktor, durch den die Eigenschaften des zu präparierenden Katalysators beeinflusst werden können. Auch hier spielt die Hydrolyse der Chlorokomplexe von Gold und Platin wahrscheinlich eine Rolle, denn eine Erhöhung der Temperatur beschleunigt dabei die Gleichgewichtseinstellung. Dies kann Auswirkungen auf die Adsorption der Edelmetallkomplexe während der Imprägnierung und den Chloridgehalt des fertigen Katalysators haben. Es ist außerdem möglich, dass die Temperatur die Kinetik der Adsorptionsvorgänge am Träger beeinflusst, zum Beispiel die Adsorption durch elektrostatische Wechselwirkungen zwischen dem Träger und den zu adsorbierenden Spezies oder durch Bildung von Oberflächenkomplexen.

Zur Untersuchung des Temperatureinflusses werden Katalysatoren durch Nassimprägnierung bei zwei weiteren Temperaturen (40 °C und 60 °C zusätzlich zu Raumtemperatur und 80 °C, vgl. vorheriges Kapitel) hergestellt und in der Oxidation von L-Sorbose getestet. Abbildung 30 zeigt eine Übersicht über die gesamten Ergebnisse.

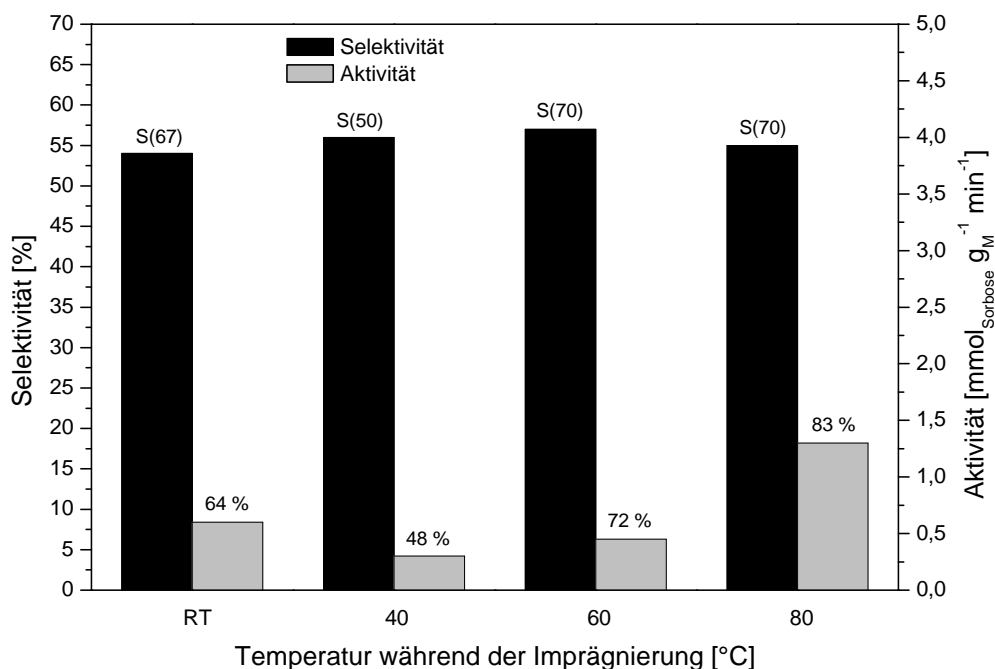


Abbildung 30. Selektivitäten S bei bestimmten erreichten Sorboseumsätzen X ($S(X)$, linke y-Achse) und Aktivitäten zwischen 0 und 50 % Sorboseumsatz a_{50} (rechte y-Achse) der Katalysatoren 5 % AuPt-FL-50:50-CeO₂-NIMP 20 min (Imprägnierdauer 20 Minuten) in Abhängigkeit von der Temperatur während der Imprägnierung. Die Zahlen über den Aktivitätsbalken geben die entsprechenden Umsätze an, die nach 400 Minuten Reaktionszeit erreicht werden. Die Werte der bei Raumtemperatur, 40 °C und 50 °C hergestellten Katalysatoren sind jeweils Durchschnittswerte von drei gleich präparierten Katalysatoren.

Die Selektivitäten der Katalysatoren zeigen sehr ähnliche Werte von etwa 55 % unabhängig von der Temperatur während der Imprägnierung.

Die Aktivitätswerte a_{50} sind recht niedrig und liegen meistens deutlich unter 1 mmol_{Sorbose} · g_M⁻¹ · min⁻¹, insbesondere bei den NIMP 40 °C-Katalysatoren. Nur die Katalysatoren nach Imprägnierung bei 80 °C haben höhere Anfangsaktivitäten von durchschnittlich 1,3 mmol_{Sorbose} · g_M⁻¹ · min⁻¹. Gleiche Tendenzen werden auch von den Umsätzen der L-Sorbose nach 400 Minuten Reaktionszeit gezeigt. Den geringsten Umsatz von knapp 50 % erreicht der Katalysator NIMP 40 °C, und der 80 °C-Katalysator ist mit 83 % Umsatz nach der gleichen Reaktionszeit am schnellsten.

Eine höhere Temperatur der Imprägnierung führt also tendenziell zu aktiveren Katalysatoren bei gleich bleibenden Selektivitäten, wobei die bei 40 °C imprägnierten Katalysatoren eine auffällig niedrige Aktivität zeigen. Vermutlich ist dieses Verhalten das Ergebnis des Zusammenspiels einer Reihe von Einflüssen, wie des Hydrolyse- und Adsorptionsverhaltens der Edelmetallkomplexe während der Imprägnierung, der Anwesenheit von Chlorid und eventuell anderer Effekte. Bei einer relativ hohen Imprägniertemperatur von 80 °C ist ein höherer Anteil stärker hydrolysierter Gold- und Platinchlorokomplexe mit einem niedrigeren Anteil von Chlorid in der Koordinationssphäre der Edelmetalle zu erwarten, die zu aktiveren Katalysatoren zu führen scheinen.

Deshalb werden weitere Untersuchungen in Bezug auf die Bedingungen der Nassimprägnierung anhand des Katalysators 5 % AuPt-FL-50:50-CeO₂-NIMP 20 min 80 °C durchgeführt, der in diesem Kapitel am besten abgeschnitten hat.

5.4.2.3. Einfluss des pH-Wertes

5.4.2.3.A Ladungsnullpunkt von Ceroxid

Unter normalen Umgebungsbedingungen ist die Oberfläche von festen Metalloxiden teilweise hydroxyliert. Die Hydroxylgruppen können in wässriger Lösung in Abhängigkeit vom pH-Wert als Säure oder Base fungieren und Protonen abgeben oder protoniert werden. Der pH-Wert, bei dem die Gesamtladung der Oberfläche null beträgt, ist der Nullladungspunkt (engl. *Point of Zero Charge*, abgekürzt PZC) ^[77;186;201], Abbildung 31.

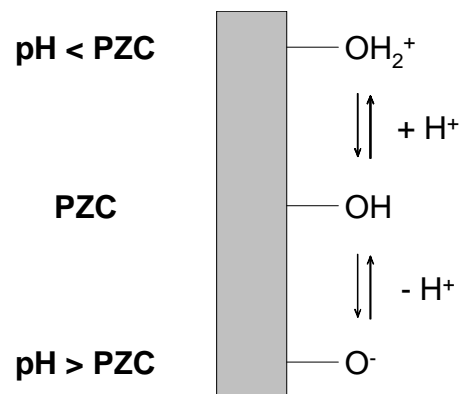


Abbildung 31. Schematische Darstellung der Oberflächenladungen von festen Metalloxiden in Abhängigkeit vom pH-Wert (nach ^[77])

Am PZC ergeben alle einzelnen positiven und negativen Ladungen auf der Oberfläche null in der Summe und die Oberfläche ist nach außen hin elektrisch neutral. Bei pH-Werten unterhalb von PZC überwiegt die Protonierung und die Oberfläche ist insgesamt positiv geladen. Bei pH-Werten, die höher sind als PZC, überwiegt die Deprotonierung und die Oberfläche ist negativ geladen ^[77].

Die Kenntnis des PZC eines Trägermaterials ist von großer Relevanz bei der Katalysatorpräparation. Sie hilft dabei, das Adsorptionsverhalten von Edelmetallkomplexen auf der Trägeroberfläche in Abhängigkeit vom pH-Wert während der Imprägnierung besser zu verstehen, vorherzusagen und praktisch zu nutzen ^[77] (Abbildung 32).

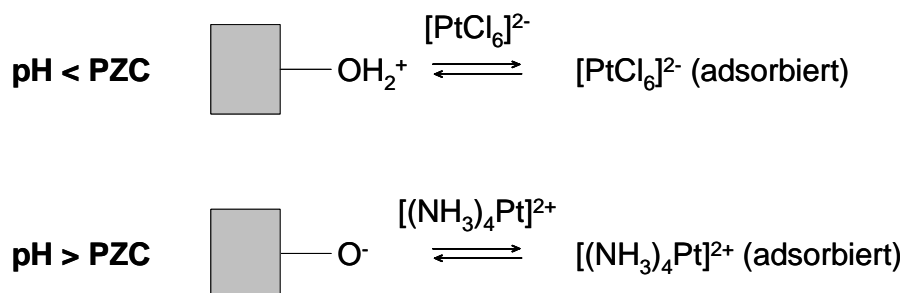


Abbildung 32. Adsorption von anionischen oder kationischen Komplexen als Vorstufen der aktiven Platinkomponente auf einem Oxidträger bei verschiedenen pH-Werten während der Imprägnierung (nach ^[77])

Bei pH-Werten unterhalb von PZC findet die elektrostatische Adsorption der negativ geladenen anionischen Komplexe bevorzugt statt, z.B. die Adsorption von Platin in Form von $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ wie in Abbildung 32 oben gezeigt. Bei höheren pH-Werten oberhalb von PZC des Trägers werden positiv geladene kationische Platinvorstufen wie $[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}]^{2+}$ besser auf der nun negativ geladenen Oberfläche adsorbiert.

Die Wechselbeziehungen zwischen dem Träger, der einen bestimmten Wert von PZC aufweist, dem pH-Wert und der adäquaten Vorstufe der aktiven Edelmetallkomponente bestimmen somit die Metalladsorption auf der Trägeroberfläche während der Imprägnierprozedur vor anschließender Reduktion. Das Ausmaß der Adsorption und die Stärke der Anbindung können beispielsweise die Metallocdispersion des fertigen Katalysators und somit auch dessen katalytische Eigenschaften maßgeblich beeinflussen.

Dem richtigen Zusammenspiel des PZC des Trägers, der Metallvorstufe (anionisch oder kationisch) und des pH-Wertes wird bei der Katalysatorpräparation mittels der SEA-Methode (engl. *Strong Electrostatic Adsorption*) eine besonders große Bedeutung beigemessen. SEA ist eine Variante der Imprägnierung mit einer optimierten elektrostatischen Adsorption, die von einigen Autoren sogar als eigenständige Präparationsmethode angesehen wird^[77].

Deshalb wird in dieser Arbeit der Nullladungspunkt (PZC) von Ceroxid, der als Katalysatorträger in diesem Teil der Arbeit verwendet wird, vor Durchführung der Versuche bezüglich des Einflusses des pH-Wertes während der Nassimprägnierung experimentell bestimmt (vgl. Kapitel 4.1.1). Abbildung 33 zeigt das Diagramm, das zur PZC-Bestimmung verwendet wird, in dem die pH-Gleichgewichtswerte gegen die entsprechenden Ausgangswerte aufgetragen sind.

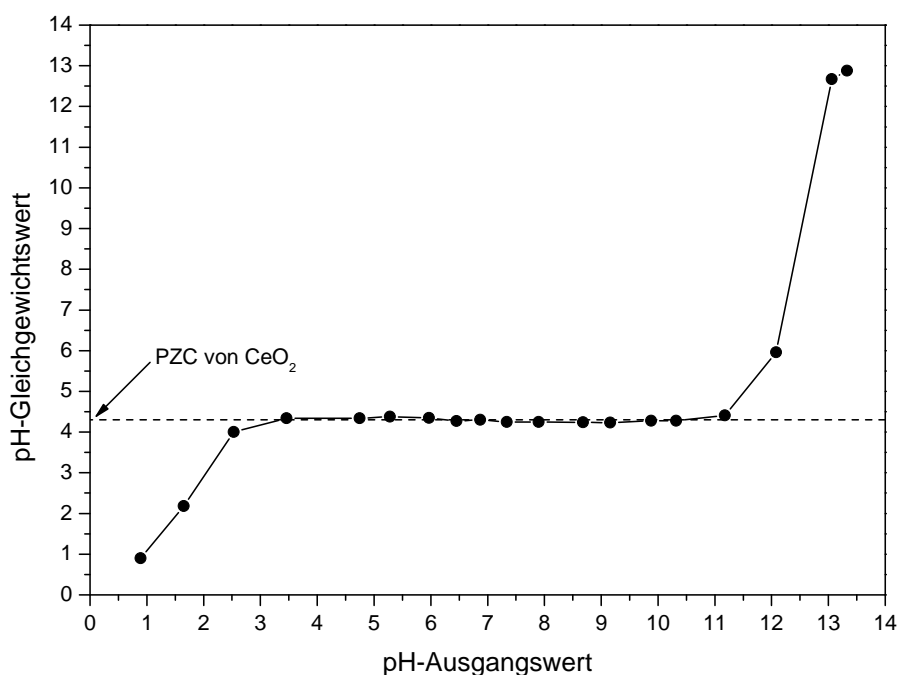


Abbildung 33. Graphische Bestimmung des PZC-Wertes von CeO_2

Der PZC-Wert wird direkt aus dem Diagramm abgelesen. Die Gerade, die parallel zu der x-Achse durch das Plateau in der Kurve gezogen werden kann, schneidet die y-Achse bei pH 4,3. Dieser pH-Wert ist der Nullladungspunkt (PZC) von dem hier verwendeten Ceroxid. In der Literatur findet sich dagegen ein höherer PZC-Wert von 6,8 für CeO_2 ^[187]. Diese Abweichung ist nicht ungewöhnlich, weil der PZC-Wert eines Stoffes je nach seiner Herstellungsweise und in Abhängigkeit von der verwendeten PZC-Bestimmungsmethode variieren kann ^[202].

Die Richtigkeit des hier erreichten experimentellen Ergebnisses wird durch die Beobachtung gestützt, dass es zu einer starken Verklumpung der CeO_2 -Pulverpartikel in der wässrigen Suspension bei Gleichgewichtswerten von pH 4,3 durch fehlende elektrostatische Abstoßung bei ungeladener Pulverpartikeloberfläche kommt. Im Gegensatz dazu sind die CeO_2 -Pulverpartikel bei Endwerten unter- oder oberhalb von pH 4,3 durch Abstoßung der gleichnamig positiv oder negativ geladenen Partikeloberflächen leicht beweglich.

Da in dieser Arbeit ausschließlich anionische Gold- und Platinchlorokomplexe als Vorstufen der aktiven Katalysatorkomponente angewendet werden, bedeutet dieses Ergebnis, dass der optimale pH-Wert für die Nassimprägnierung mit CeO_2 als Träger unterhalb von 4,3 liegen sollte, um eine maximale elektrostatische Adsorption entsprechend der SEA-Methode zu erreichen. Zur Überprüfung dieser These wird eine Reihe von Katalysatoren durch die Nassimprägnierung bei verschiedenen pH-Werten in einem weiten Bereich zwischen stark sauer und stark alkalisch hergestellt. Die Mengen von adsorbiertem Gold und Platin werden dabei nach der Imprägnierung gemessen. Darüber hinaus wird untersucht, inwieweit sich der pH-Wert und das unterschiedliche Adsorptionsverhalten auf die Katalysatoreigenschaften beim Einsatz in der Sorboseoxidation auswirken.

5.4.2.3.B Eigenschaften von Katalysatoren und Adsorption von Gold- und Platinkomplexen auf CeO_2 -Träger in Abhängigkeit vom pH-Wert während der Imprägnierung

a) Allgemeines

Entsprechend der SEA-Methode ist die elektrostatische Anziehung zwischen der Trägeroberfläche und anionischen Metallkomplexen bei einem pH-Wert der Imprägnierlösung unterhalb des PZC des Trägers am größten, weil dann die Oberfläche positiv geladen ist. Das heißt, bei sauren pH-Werten unter 4,3 (PZC von CeO_2) sollte die Menge der adsorbierten Gold- und Platinchlorokomplexe auf Ceroxid am größten sein.

Der pH-Wert während der Imprägnierung beeinflusst aber nicht nur die Oberflächenladung des Trägers. Wie bereits erwähnt, unterliegen die in dieser Arbeit verwendeten Chlorokomplexe von Gold und Platin einer Hydrolyse in wässriger Lösung. Dabei hängt der Hydrolysegrad im Gleichgewicht für beide Verbindungen (Tetrachloroaurat $[\text{AuCl}_4]^-$ und Hexachloroplatinat $[\text{PtCl}_6]^{2-}$) vom pH-Wert der Lösung ab. Mit steigendem pH-Wert

werden die Chloroliganden in zunehmendem Maße gegen Wasser oder Hydroxidionen als Liganden ausgetauscht.

Für Tetrachloroaurat sind je nach vorliegendem pH-Wert folgende Hydrolysegleichgewichtsreaktionen möglich:

- 1) $[\text{AuCl}_4]^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{AuCl}_3(\text{H}_2\text{O})] + \text{Cl}^-$
- 2) $[\text{AuCl}_3(\text{H}_2\text{O})] \rightleftharpoons [\text{AuCl}_3(\text{OH})]^- + \text{H}^+$
- 3) $[\text{AuCl}_3(\text{OH})]^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{AuCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})] + \text{Cl}^-$
- 4) $[\text{AuCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})] \rightleftharpoons [\text{AuCl}_2(\text{OH})_2]^- + \text{H}^+$
- 5) $[\text{AuCl}_2(\text{OH})_2]^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{AuCl}_2(\text{OH})_3]^- + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$
- 6) $[\text{AuCl}(\text{OH})_3]^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Au}(\text{OH})_4]^- + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$

Dabei sind drei verschiedene Vorgänge an der Hydrolyse beteiligt: Austausch eines Chloridions gegen Wasser (Reaktionen 1 und 3), Abspaltung eines Protons aus einem neutralen wasserhaltigen Komplex (2 und 4) sowie direkter Austausch von Chlorid durch Hydroxid (5 und 6) ^[195;203].

Die relativen Gleichgewichtskonzentrationen verschiedener Goldkomplexe hängen stark vom pH-Wert der Lösung ab. Bei stark sauren pH-Werten bis etwa 2 ist $[\text{AuCl}_4]^-$ praktisch die einzige vorliegende Spezies. Im stark alkalischen Bereich ab pH 9 liegt ausschließlich der vollständig hydrolysierte Komplex $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$ im Gleichgewichtszustand vor. Dazwischen liegen diverse teilweise hydrolysierte Komplexe in verschiedenen Anteilen vor. Bei einem pH-Wert von etwa 4 überwiegen beispielsweise die Komplexe $[\text{AuCl}_3(\text{H}_2\text{O})]$ und $[\text{AuCl}_3(\text{OH})]^-$, die dann gleichzeitig ihre Konzentrationsmaxima erreichen, etwa bei pH 5 ist es $[\text{AuCl}_2(\text{OH})_2]^-$ und bei pH 6,5 der Komplex $[\text{AuCl}(\text{OH})_3]^-$ ^[203].

Auch für Hexachloroplatinat können ähnliche Gleichgewichte formuliert werden (nach Sillen und Martell, aus ^[197;204]):

- 1) $[\text{PtCl}_6]^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{PtCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^- + \text{Cl}^-$
- 2) $[\text{PtCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{PtCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2] + \text{Cl}^-$
- 3) $[\text{PtCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^- \rightleftharpoons [\text{PtCl}_5(\text{OH})]^{2-} + \text{H}^+$
- 4) $[\text{PtCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \rightleftharpoons [\text{PtCl}_4(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]^- + \text{H}^+$
- 5) $[\text{PtCl}_4(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]^- \rightleftharpoons [\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]^{2-} + \text{H}^+$

Auch die relativen Gleichgewichtskonzentrationen verschiedener Platinkomplexe hängen vom pH-Wert der Lösung ab. Zwischen pH 2 und etwa 4 liegt vornehmlich der Komplex $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ und außerdem $[\text{PtCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$ zu einem etwas kleinerem Anteil vor. Bei höheren pH-Werten nehmen ihre Konzentrationen allmählich ab und es entsteht in zunehmendem Maße der Komplex $[\text{PtCl}_5(\text{OH})]^{2-}$, der bei einem pH-Wert von knapp unter 7 ein Maximum an Konzentration erreicht und im Vergleich zu anderen Komponenten in

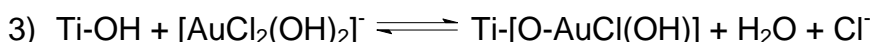
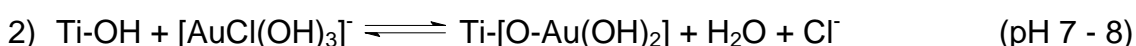
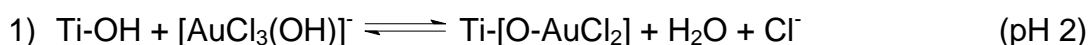
einem großen Überschuss (über 75 %) vorliegt. Die Aquakomplexe haben nur geringe Konzentrationen und ab pH 7 sind sie vollständig deprotoniert ^[197].

Bei noch höheren pH-Werten nimmt der Anteil des Komplexes $[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]^{2-}$ nach und nach zu, und ab pH 10 ist er die einzige in der Lösung vorhandene Spezies.

Andere Autoren berichten von einem viel höheren Ausmaß der Hydrolyse bei verdünnten Hexachloroplatinat-Lösungen, wobei sie von der Abhängigkeit der Gleichgewichtslage von der Konzentration an Hexachloroplatinat und Chlorid sowie von der Temperatur und vom pH-Wert sprechen. Darüber hinaus verfeinern sie den Hydrolysemechanismus, wobei sie von der Möglichkeit eines direkten Austauschs von Aqua- oder Chloridliganden durch Hydroxidliganden ausgehen ^[197].

Die unterschiedlichen anionischen Edelmetallkomplexe können auch bei gleicher Ladung unterschiedlich stark auf dem Oxidträger adsorbiert werden. Beispielsweise wurde von einer besseren Adsorption von Tetrachloraurat auf Aluminiumoxidpulver im Vergleich zu den teilweise hydrolysierten Goldkomplexen berichtet ^[200].

Außerdem ist die elektrostatische Anziehung nicht der einzige Mechanismus der Adsorption von Metallkomplexen an oxidische Träger. Es ist möglich, dass zwischen dem Komplex und den funktionellen Gruppen des Trägers chemische Bindungen eingegangen werden. Zwischen den Hydroxylgruppen eines Metalloxidträgers und dem jeweiligen Metallkomplex können dabei kovalente Bindungen entstehen, was zu Bildung von Oberflächenkomplexen führt. In der Literatur wird beispielsweise von Oberflächenkomplexen zwischen teilweise hydrolysierten Chlorokomplexen von Gold und partiell hydroxylierten Oberflächen von Titandioxid- oder Aluminiumoxidpulver berichtet, hier am Beispiel von TiO_2 gezeigt ^[205;206].



Durch die Bezeichnung Ti-OH sollen in diesen Gleichungen die Hydroxylgruppen auf der Oberfläche des Oxidträgers TiO_2 angedeutet werden, die für die Bildung der Oberflächenkomplexe zur Verfügung gestellt werden.

Ähnliches gilt auch für die entsprechenden Platinkomplexe, wobei die Meinungen in Bezug auf den Adsorptionsmechanismus nicht immer gleich sind. Einige Autoren gehen zum Beispiel im Falle der Adsorption der teilweise hydrolysierten Chlorokomplexe von Platin auf Aluminiumoxidoberfläche von rein elektrostatischen Wechselwirkungen aus ^[207], wobei andere neben der elektrostatischen Adsorption von koordinativen Bindungen sprechen ^[208].

Auch im Falle der Anbindung der Edelmetallkomponente an den Träger durch kovalente Bindungen ist eine elektrostatische Anziehung oder zumindest die Abwesenheit einer

elektrostatischen Abstoßung hilfreich. Dadurch wird der Kontakt zwischen den Reaktionspartnern Edelmetallkomplex und Hydroxylgruppen auf der Trägeroberfläche erleichtert und die Bildung der Oberflächenkomplexe kann auf diesem Weg gefördert werden.

Aus den oben beschriebenen Gründen kann also der pH-Wert der Imprägnierlösung die Adsorption der Gold- und Platinkomplexe auf dem gewählten Träger bei der Anwendung der Nassimprägnierung zur Katalysatorpräparation auf vielfältige Weise beeinflussen und sich somit auch auf die Eigenschaften der fertigen Katalysatoren auswirken.

Zur Untersuchung der Adsorption in Abhängigkeit vom pH-Wert werden deshalb AuPt-Bimetallkatalysatoren bei unterschiedlichen pH-Werten hergestellt und hinsichtlich ihres Gehalts an Gold und Platin nach der Imprägnierung mittels ICP-Spektrometrie analysiert. Somit kann der Anteil der Edelmetalle bestimmt werden, der sich bereits vor der Reduktion mit Natriumborhydrid auf dem Katalysatorträger befindet. Alle Katalysatoren werden außerdem hinsichtlich ihrer Selektivitäten und Aktivitäten beim Einsatz in der Oxidation von L-Sorbose unter Standardreaktionsbedingungen getestet.

Der Katalysator 5 % AuPt-FL-50:50-CeO₂-NIMP 20 min 80 °C dient dabei als Ausgangssystem für die Untersuchungen (Abkürzung FL bedeutet „frische Lösungen“). Darüber hinaus wird zu Vergleichszwecken ein analoges System 5 % AuPt-SL-50:50-CeO₂-NIMP 20 min 80 °C untersucht, bei dem Stammlösungen (SL) der Gold- und Platinkomponente wie in der NIMP-Standardmethode verwendet werden. Bei Stammlösungen ist davon auszugehen, dass die ursprünglichen Gold- und Platinchlorokomplexe im Gleichgewicht mit teilweise hydrolysierten Komplexen vorliegen.

Zum Unterstreichen dieses Unterschieds wird in der Katalysatorkurzbezeichnung ausnahmsweise auf die Verwendung der Stammlösungen durch die Abkürzung SL extra hingewiesen.

b) Adsorption von Gold- und Platinkomplexen in Abhängigkeit vom pH-Wert unter Verwendung von frisch hergestellten Lösungen (FL) der Edelmetallkomponenten und Ergebnisse der katalytischen Tests

In diesem Abschnitt der Arbeit werden verschiedene Katalysatoren 5 % AuPt-FL-50:50-CeO₂-NIMP 20 min 80 °C durch Nassimprägnierung bei unterschiedlichen pH-Werten zwischen 0,9 und 10,4 wie im Kapitel 4.2.2 beschrieben präpariert und in der selektiven Direktoxidation von L-Sorbose zu 2-Keto-L-gulonsäure unter Standardreaktionsbedingungen getestet. Die meisten der entsprechenden unreduzierten Katalysatorvorläufer werden zusätzlich hinsichtlich ihres Gehalts an Gold und Platin nach der Imprägnierung mittels ICP-Spektrometrie analysiert. Zuerst werden in Abbildung 34 die Ergebnisse der ICP-Messungen gezeigt. Im Diagramm sind die Anteile der nach der Imprägnierung auf dem CeO₂-Träger adsorbierten Mengen von Gold und Platin im Verhältnis zu den insgesamt eingesetzten Edelmetallmengen je nach pH-Wert am Ende von 20 Minuten Nassimprägnierung bei 80 °C aufgetragen.

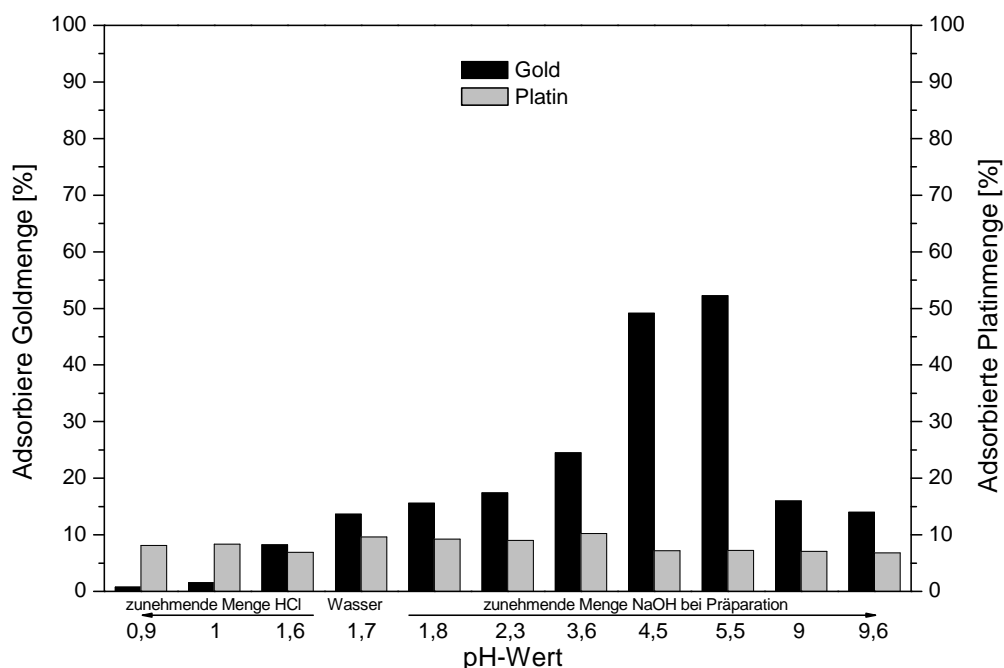


Abbildung 34. Anteile des auf dem Träger adsorbierten Goldes (linke y-Achse) und Platins (rechte y-Achse) in Prozent bezogen auf die gesamte eingesetzte Menge Edelmetall in Abhängigkeit vom pH-Wert während der Nassimprägnierung (Katalysatoren 5 % AuPt-FL-50:50-CeO₂-NIMP 20 min 80 °C, angegeben sind die pH-Werte am Ende der Imprägnierung). Ein pH-Wert von 1,7 entspricht dabei der Imprägnierung in Wasser ohne pH-Einstellung. Niedrigere pH-Werte werden durch Zugabe von HCl-Lösung, höhere durch Zugabe von NaOH-Lösung erreicht.

Die Gesamtmengen von Gold und Platin (jeweils 100 %) entsprechen dabei der Summe der Mengen an Au und Pt auf dem Träger und der verbleibenden Metallmengen in der Imprägnierlösung nach dem Abtrennen des Feststoffes am Ende der Imprägnierung (berechnet nach Konzentrationsbestimmung von Gold und Platin mittels ICP-Spektrometrie). Auffällig ist die nahezu konstante Adsorption eines kleinen Platinanteils (6 - 10 %) auf dem Träger in dem gesamten untersuchten pH-Bereich. Im Gegensatz dazu ist die Goldadsorption deutlich pH-abhängig. Ein Maximum des adsorbierten Goldanteils (etwa 50 %) wird bei pH-Werten 4,5 und 5,5 erreicht. Bei anderen pH-Werten ist Gold entweder zu einem ähnlichen Anteil wie Platin oder bei sehr niedrigen pH-Werten praktisch gar nicht adsorbiert.

Diese Ergebnisse können die These einer starken elektrostatischen Anziehung zwischen einer positiv geladenen Trägeroberfläche und anionischen Edelmetallkomplexen bei Verwendung von Ceroxid als Träger nicht bestätigen. In Bezug auf die Platinadsorption konnte überhaupt kein Effekt des pH-Wertes festgestellt werden. Im Falle von Gold konnte eine maximale Wechselwirkung mit dem Träger nicht wie erwartet bei pH-Werten unterhalb von 4,3 ($\text{pH} > \text{PZC}$ von CeO₂), sondern bei pH-Werten um den Nullladungspunkt herum oder sogar etwas höher beobachtet werden.

Diese Ergebnisse machen deutlich, dass die elektrostatische Anziehung bei der Adsorption der verwendeten Gold- und Platinvorstufen auf CeO₂ offenbar nicht ausschlaggebend ist. Möglicherweise könnte die Bildung von Oberflächenkomplexen unter Beteiligung von teilweise hydrolysierten Goldkomplexen bei pH-Werten von etwa 4,5 - 5,5 begünstigt sein.

Abbildung 35 zeigt die Ergebnisse der Selektivität und der Aktivität aller untersuchten Katalysatoren beim Einsatz in der Oxidation von L-Sorbose in Abhängigkeit vom pH-Wert während der Imprägnierung (die Adsorption von Gold und Platin der entsprechend imprägnierten Träger wurde für alle pH-Werte bis auf pH 9,9 - 10,4 untersucht).

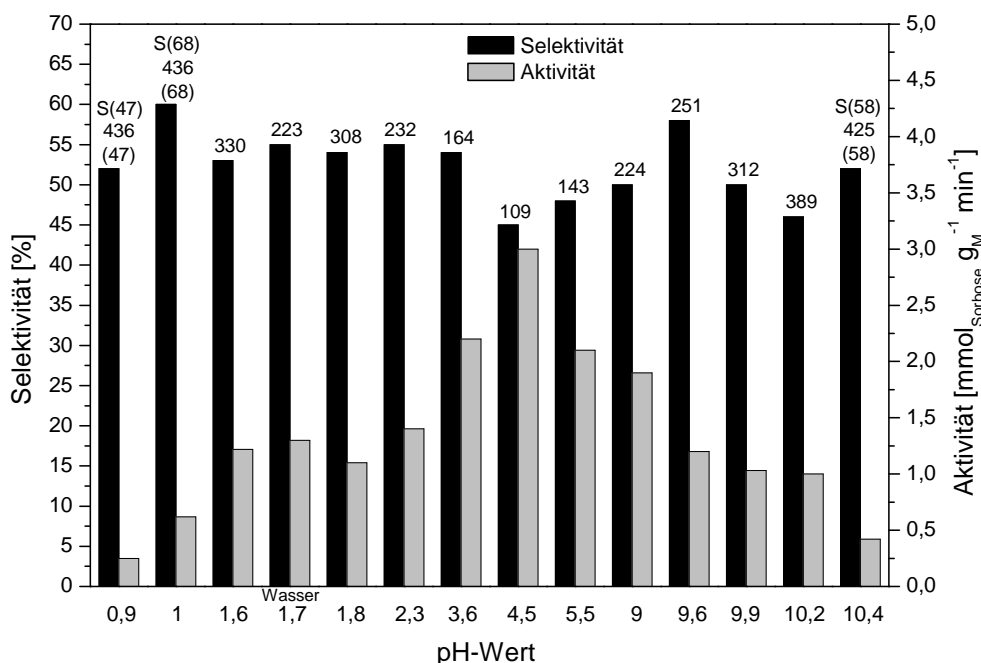


Abbildung 35. Selektivitäten S_{70} bei 70 % Sorboseumsatz (linke y-Achse) und Aktivitäten zwischen 0 und 50 % Umsatz a_{50} (rechte y-Achse) der Katalysatoren 5 % AuPt-FL-50:50-CeO₂-NIMP 20 min 80 °C in Abhängigkeit vom pH-Wert während der Imprägnierung (angegeben sind die pH-Werte am Ende der Imprägnierung). Die Zahlen über den Aktivitätsbalken geben die entsprechenden Reaktionszeiten t_{70} bis 70 % Umsatz an. Die Werte bei pH 1,7 sind jeweils Durchschnittswerte von drei gleich präparierten Katalysatoren.

Die Selektivitätswerte S_{70} variieren in einem Bereich zwischen 46 und 60 % ohne eine klar erkennbare Gesetzmäßigkeit. Die Katalysatoren, die durch Imprägnierung bei pH 4,5 und 10,2 hergestellt wurden, weisen dabei die niedrigsten Selektivitäten auf (47 bzw. 46 %). Zwischen pH 1,6 und 3,6 bleiben die erreichten Selektivitäten mit Werten von etwa 55 % stabil, und bei höheren pH-Werten rufen unbedeutende pH-Änderungen deutliche Selektivitätsschwankungen hervor.

Der Verlauf der Aktivitäten zeigt dagegen auffällige Parallelen zu der entsprechenden pH-Abhängigkeit der Goldadsorption: Bei pH-Werten von 0,9 und 1 sind die Anfangsaktivitäten a_{50} am geringsten, danach bleiben sie auf einem konstanten etwas höheren Niveau. Bei einem pH-Wert von 4,5 wird ein Maximum erreicht, dem anschließend ein Abfall folgt. Die Zeiten bis 70 % Umsatz stehen im Einklang mit den a_{50} -Werten.

Somit wird die höchste Aktivität aber auch die geringste Selektivität von dem Katalysator erreicht, der durch die Imprägnierung bei pH 4,5 hergestellt wird und bei dem auch die höchste Goldadsorption nach Ablauf der Imprägnierdauer erreicht wird. Die niedrige Selektivität macht diesen Katalysator wenig attraktiv für weitere Untersuchungen. Eine bessere Goldadsorption auf dem Träger, die in diesem Fall beobachtet wird, kann möglicherweise zu einer besseren Verteilung von Gold oder auch von beiden Edelmetallen auf Ceroxid (zu kleineren Metallpartikeln) führen, oder aber sie kann zu einer veränder-

ten Verteilung von Gold und Platin innerhalb der Partikel führen. Möglich wäre dabei die Entstehung eines goldreichen Kerns bei Anreicherung von Platin auf der Oberfläche. Beides würde zu einer Veränderung der katalytischen Eigenschaften der Edelmetallpartikel führen, vgl. dazu auch vorherige Abschnitte dieser Arbeit.

Insgesamt scheinen saure pH-Werte (1,6 - 3,6) während der Imprägnierung am besten geeignet zu sein. Die entsprechenden Katalysatoren vereinen eine akzeptable Aktivität mit einer ziemlich hohen Selektivität von etwa 55 %, die außerdem unempfindlich gegenüber Schwankungen des pH-Wertes innerhalb dieses pH-Bereiches ist.

c) Adsorption von Gold- und Platinkomplexen in Abhängigkeit vom pH-Wert unter Verwendung von Stammlösungen (SL) der Edelmetallkomponenten und Ergebnisse der katalytischen Tests

Alle bisher beschriebenen Untersuchungen bezüglich der Variation der NIMP-Präparationsmethode wurden unter Verwendung von frisch vor Gebrauch hergestellten Lösungen von Tetrachlorogoldsäure und Hexachloroplatinsäure durchgeführt. Dies wurde gemacht, um eine Hydrolyse der Edelmetallkomplexe vor Beginn der Katalysatorpräparation zu vermeiden. Dazu wurden die benötigten Mengen dieser Substanzen unmittelbar vor Gebrauch abgewogen und in Wasser gelöst.

Problematisch ist dabei, dass HAuCl_4 und H_2PtCl_6 stark hygroskopische Feststoffe sind, und schon beim Abwiegen nehmen sie Feuchtigkeit aus der Luft auf, wodurch sich Dosierfehler ergeben. Aus diesem Grund sollte das Abwiegen dieser Substanzen am besten unter Feuchtigkeitsausschluss erfolgen. Eine andere praktischere Möglichkeit, genaue Mengen dieser Stoffe abzumessen, besteht in der Benutzung von verdünnten wässrigen Stammlösungen wie bei der NIMP-Standardpräparationsmethode.

Deshalb wird eine zweite Versuchsreihe bezüglich der Variation des pH-Wertes während der Imprägnierung analog zu der zuletzt beschriebenen durchgeführt, bei der die Imprägnierung allerdings nicht unter Verwendung von frischen Lösungen von HAuCl_4 und H_2PtCl_6 erfolgt, sondern mit Stammlösungen. Dadurch soll festgestellt werden, ob sich keine wesentlichen Unterschiede zwischen den beiden Katalysatorreihen zeigen und ob Stammlösungen anstelle von frisch hergestellten Lösungen der Edelmetallkomponenten weiterhin für die Katalysatorpräparation eingesetzt werden können.

Genauso wie in der vorherigen Versuchsreihe werden die Adsorption von Gold und Platin nach der Imprägnierung und die Abhängigkeit der Eigenschaften der Katalysatoren, in diesem Fall 5 % AuPt-SL-50:50- CeO_2 -NIMP 20 min 80 °C, vom pH-Wert untersucht. Der Zusammenhang zwischen den Anteilen des adsorbierten Goldes und Platins und dem pH-Wert ist in Abbildung 36 dargestellt.

Dabei zeigt sich eine sehr ähnliche Abhängigkeit wie unter Benutzung von frischen Lösungen. Die Höhe des adsorbierten Platinanteils beträgt ebenfalls maximal 10 % und lässt keine pH-Abhängigkeit erkennen. Die Goldadsorption ist auch hier deutlich vom pH-Wert abhängig mit einem Maximum des adsorbierten Goldanteils von knapp über 55 % bei einem pH-Wert von 4,9. Bei pH 4,3 ist die Adsorption von Gold merklich nied-

riger (etwas über 30 %), und ansonsten ist Gold entweder wie Platin zu höchstens 10 % oder bei pH 1,7 fast gar nicht auf dem Träger adsorbiert.

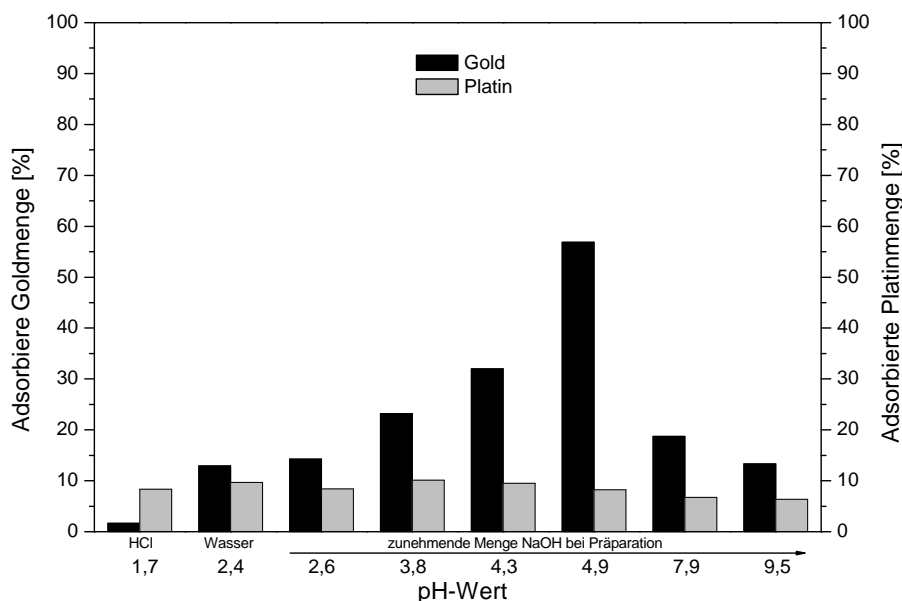


Abbildung 36. Anteile des auf dem Träger adsorbierten Goldes (linke y-Achse) und Platins (rechte y-Achse) in Prozent bezogen auf die gesamte eingesetzte Menge Edelmetall in Abhängigkeit vom pH-Wert während der Nassimprägnierung (Katalysatoren 5 % AuPt-SL-50:50-CeO₂-NIMP 20 min 80 °C, angegeben sind die pH-Werte am Ende der Imprägnierung). Ein pH-Wert von 2,4 entspricht dabei der Imprägnierung in Wasser ohne pH-Einstellung. Niedrigere pH-Werte werden durch Zugabe von HCl-Lösung, höhere durch Zugabe von NaOH-Lösung erreicht.

In Abbildung 37 sind die Ergebnisse der Selektivität und der Aktivität der Katalysatoren 5 % AuPt-SL-50:50-CeO₂-NIMP 20 min 80 °C beim Einsatz in der Sorboseoxidation in Abhängigkeit vom pH-Wert während der Imprägnierung gezeigt.

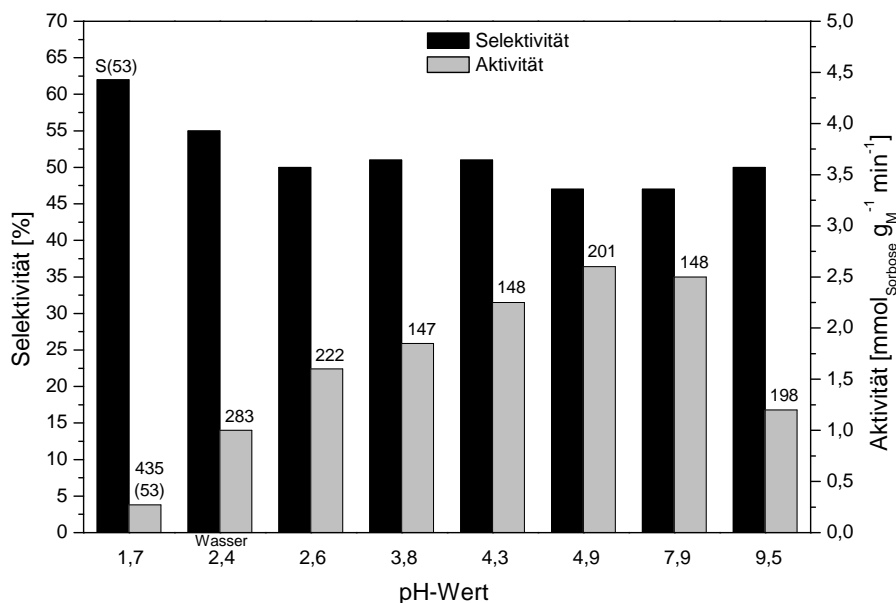


Abbildung 37. Selektivitäten S_{70} bei 70 % Sorboseumsatz (linke y-Achse) und Aktivitäten zwischen 0 und 50 % Umsatz a_{50} (rechte y-Achse) der Katalysatoren 5 % AuPt-SL-50:50-CeO₂-NIMP 20 min 80 °C in Abhängigkeit vom pH-Wert während der Imprägnierung (angegeben sind die pH-Werte am Ende der Imprägnierung). Die Zahlen über den Aktivitätsbalken geben die entsprechenden Reaktionszeiten t_{70} bis 70 % Umsatz an. Die Werte für pH 3,8 und 4,3 sind Durchschnittswerte von jeweils zwei gleich präparierten Katalysatoren.

Die Selektivität variiert zwischen 47 und 55 % mit Ausnahme des Katalysators, der bei pH 1,7 imprägniert wurde (62 % bei 53 % Sorboseumsatz). Die niedrigsten Selektivitätswerte gibt es dabei nach der Imprägnierung bei pH 4,9 und 7,9.

Die Aktivitäten steigen zuerst mit steigenden pH-Werten während der Präparation bis pH 4,9 (also knapp über den PZC-Wert von CeO_2) an und werden anschließend wieder kleiner. Die kürzesten Reaktionszeiten werden nach Imprägnierung bei pH 3,8, 4,3 und 7,9 erreicht.

Die Abhängigkeit der Aktivität weist auch in dieser experimentellen Reihe einen Zusammenhang mit dem entsprechenden Verlauf der Goldadsorption auf: Der Katalysator, der bei einem pH-Wert von 4,9 imprägniert wurde, zeigt sowohl ein Maximum der auf dem Träger vor der Reduktion adsorbierten Goldmenge als auch die maximale Aktivität a_{50} . Die Selektivitäten der aktivsten Katalysatoren sind aber auch hier am niedrigsten.

Unter den Katalysatoren, die mit Stammlösungen der Edelmetallkomponenten bei verschiedenen pH-Werten imprägniert wurden, scheinen diejenigen am besten für weitere Untersuchungen geeignet zu sein, die bei pH 3,8 und 4,3 hergestellt wurden. Sie vereinen eine relativ hohe Selektivität von etwa 51 % mit einer recht hohen Anfangsaktivität a_{50} und einer kurzen Reaktionszeit t_{70} von ca. 150 Minuten.

5.4.2.3.C Zusammenfassung

In Anbetracht der Ergebnisse des gesamten Kapitels 5.4.2.3 wird deutlich, dass die generellen Tendenzen der Adsorption von Gold und Platin sowie der katalytischer Aktivität und Selektivität in Abhängigkeit vom pH-Wert während der Trägerimprägnierung bei Benutzung von frisch angesetzten Lösungen und Stammlösungen sehr ähnlich sind. Zum besseren Vergleich sind in Tabelle 14 katalytische Daten einiger Katalysatorpaare (FL vs. SL) mit vergleichbaren pH-Werten gegenübergestellt.

Tabelle 14. Selektivitäten bei 70 % Sorboseumsatz S_{70} , Aktivitäten zwischen 0 und 50 % Sorboseumsatz a_{50} und Reaktionszeiten bis 70 % Sorboseumsatz t_{70} der Katalysatoren 5 % AuPt-FL-50:50- CeO_2 -NIMP 20 min 80 °C und 5 % AuPt-SL-50:50- CeO_2 -NIMP 20 min 80 °C (frische bzw. Stammlösung der Edelmetallkomponenten), die bei unterschiedlichen pH-Werten präpariert wurden

Verwendete Lösung	pH-Wert	Selektivität S_{70} [%]	Aktivität a_{50} [$\text{mmol}_{\text{Sorbose}} \cdot \text{g}_M^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$]	Zeit t_{70} [min]
FL	1,7	55	1,3	223
SL	1,7	62 (S_{53})	0,3	435 (t_{53})
FL	2,3	55	1,4	232
SL	2,4	55	1,0	283
FL	3,6	54	2,2	164
SL	3,8	51	1,9	147
FL	4,5	45	3,0	109
SL	4,9	47	2,6	201
FL	9,6	58	1,2	251
SL	9,5	50	1,2	198

Die Ergebnisse der Selektivität sind meistens sehr ähnlich, bis auf pH 1,7 und 9,6 / 9,5, bei denen die Unterschiede deutlicher sind.

Auch die Aktivität a_{50} zeigt vergleichbare Werte für alle Katalysatorpaare mit Ausnahme von pH 1,7. Dies betrifft auch die Reaktionszeiten t_{70} , wobei die SL-Katalysatoren etwas langsamer als die entsprechenden FL-Katalysatoren sind, wenn die Imprägnierung bei pH 1,7 und 9,5 stattfindet.

Da die praktischen Vorteile der Verwendung von Stammlösungen (einfache Handhabung und exaktere Dosierung) von besonders großer Bedeutung sind, werden weitere Katalysatoren wieder standardmäßig mit Stammlösungen der Edelmetallkomponenten hergestellt. Der Katalysator 5 % AuPt-SL-50:50-CeO₂-NIMP 20 min 80 °C pH 3,8 wird vorerst für weitere Experimente hinsichtlich der Variation der NIMP-Präparationsbedingungen ausgewählt.

Die Ergebnisse dieses Katalysators werden außerdem mit den Resultaten des bereits vor der Variation der NIMP-Methode getesteten Katalysators 5 % AuPt-50:50-CeO₂-NIMP 45 min 80 °C (Kapitel 5.3.2.3) verglichen. Tabelle 15 zeigt die entsprechenden Ergebnisse für beide Katalysatoren.

Tabelle 15. Selektivitäten bei 70 % Sorboseumsatz S_{70} , Aktivitäten zwischen 0 und 50 % Sorboseumsatz a_{50} und Reaktionszeiten bis 70 % und 90 % Sorboseumsatz t_{70} und t_{90} der Katalysatoren 5 % AuPt-SL-50:50-CeO₂-NIMP 20 min 80 °C pH 3,8 und 5 % AuPt-50:50-CeO₂-NIMP 45 min 80 °C (Stammlösung) im Vergleich

Katalysator	Selektivität S_{70} [%]	Aktivität a_{50} [mmol _{Sorbose} ·g _M ⁻¹ ·min ⁻¹]	Zeit t_{70} [min]	Zeit t_{90} [min]
5 % AuPt-SL-50:50-CeO ₂ -NIMP 20 min 80 °C pH 3,8	51	1,9	147	375 - 400
5 % AuPt-50:50-CeO ₂ -NIMP 45 min 80 °C (pH ≈ 2)	53	2,0	158	408

Der Vergleich zeigt, dass die Variation der Imprägnierzeit und des pH-Wertes (erster Katalysator in der Tabelle) insgesamt keine verbesserten Ergebnisse für den Einsatz der entsprechenden Katalysatoren in der Oxidation von L-Sorbose bringt. Deshalb wird in einem Teil der weiteren Untersuchungen der ursprüngliche Katalysator (zweiter Tabelleneintrag) zusätzlich als Grundlage für die Variation der Präparationsbedingungen gewählt.

5.4.2.4. Reduktion

Die Reduktion als einer der entscheidenden Schritte der Präparation der geträgerten Edelmetallkatalysatoren kann einen sehr großen Einfluss auf die resultierenden katalytischen Eigenschaften nehmen. Während der Reduktion eines Edelmetalls aus der Lösung seiner Vorstufe in Anwesenheit eines Trägers spielt die Wahl des Reduktionsmittels und der Reduktionsbedingungen eine große Rolle.

Die Reduktion stellt in diesem Fall einen komplizierten Vorgang dar, der sich auf mehreren Ebenen abspielt. Zum einen findet die Reduktion im engeren Sinne als Aufnahme von Elektronen durch das Edelmetall statt. Zum anderen entsteht bei der Reduktion von löslichen Gold- und Platinkomplexen ein Feststoff (metallisches Gold und Platin bzw. eine Legierung beider Metalle), wobei sich dieser Prozess aus Keimbildung und Partikelwachstum zusammensetzt. In Anwesenheit eines Trägers kann außerdem sowohl Partikelbildung außerhalb des Trägers (Kolloidbildung) als auch Anhaftung der entstehenden freien Metallpartikel an die Trägeroberfläche erfolgen (Kolloidimmobilisierung)^[209]. Das Partikelwachstum kann aber auch direkt auf dem Träger erfolgen, wobei die Trägerteilchen ähnlich wie bei den DP-Katalysatorherstellungsmethoden (Auffällung) als Fällungkeime wirken können^[210]. Hier spielt eine eventuell vorhandene Adsorption der Edelmetallkomponenten auf dem Träger bereits vor dem Reduktionsschritt eine große Rolle^[83].

Die Geschwindigkeit der Reduktion kann die oben beschriebenen Prozesse entscheidend beeinflussen, vor allem das relative Verhältnis der Keimbildung und des Partikelwachstums, das wiederum einen direkten Einfluss auf die Anzahl und die Durchschnittsgröße der gebildeten Edelmetallpartikel hat. Je früher und schneller viele kleine Kristallisationskeime gebildet werden und je später das Wachstum einsetzt und je langsamer es erfolgt, desto kleiner sind die erhaltenen Partikel und desto enger ist ihre Größenverteilung^[211]. Stärkere Reduktionsmittel führen grundsätzlich eher zu einer schnellen Bildung vieler Keime bei geringem Partikelwachstum, so dass überwiegend kleine Metallpartikel entstehen.

Die Funktion des Reduktionsmittels ist oft nicht nur auf seine reduzierende Wirkung beschränkt. Bei Citrat werden beispielsweise Förderung der Keimbildung, komplexierende Wirkung von Citrat und kolloidstabilisierender Effekt seines Oxidationsproduktes Acetondicarboxylsäure neben der Reduktionswirkung diskutiert^[212;213].

Die Ergebnisse des vorangegangenen Kapitels demonstrieren, dass die gelösten Gold- und Platinkomponenten am Ende der Imprägnierung nicht vollständig auf dem Träger CeO_2 adsorbiert sind. Im Gegenteil, der größte Anteil von Gold und Platin befindet sich dann noch in der Imprägnierlösung. Das bedeutet, dass die Edelmetalle hauptsächlich erst während der NaBH_4 -Reduktion auf dem Träger abgeschieden werden. Die Vollständigkeit der Metallabscheidung auf dem Träger ist dadurch sichtbar, dass die ursprüngliche Imprägnierlösung nach der Reduktion vollständig farblos ist. Dabei würden schon geringe Mengen an reduziertem Gold und Platin die Flüssigkeit rosa bzw. bräunlich färben. Außerdem konnte die Vollständigkeit der Abscheidung von Gold und Platin anhand eines Katalysators 5 % AuPt-50:50- CeO_2 -NIMP 45 min 80 °C mittels ICP-Analyse bestätigt werden.

Natriumborhydrid, der bisher für die Reduktion aller NIMP-Katalysatoren verwendet wurde, ist ein starkes Reduktionsmittel, und die Reduktion von Gold und Platin erfolgt sofort nach seiner Zugabe zu der Suspension, die den CeO_2 -Träger und die Vorstufen der beiden Edelmetalle enthält. Die Geschwindigkeit der Reduktion ist im Falle von Natriumborhydrid sehr schnell, aber sie kann in gewissen Grenzen durch die insgesamt

eingesetzte Menge und die Zugabegeschwindigkeit von NaBH_4 beeinflusst werden. Darüber hinaus gibt es die Möglichkeit, die Reduktion mit anderen, schwächeren Reduktionsmitteln durchzuführen.

In dieser Arbeit wird die Variation des Reduktionsschrittes der NIMP-Katalysatorpräparationsmethode durch Änderung der eingesetzten NaBH_4 -Menge und durch Benutzung von anderen Reduktionsmitteln (Glucose, Ameisensäure und Natriumcitrat) in Kombination mit Natriumborhydrid untersucht, wobei zum Teil auch die Zugabegeschwindigkeit des letzteren verändert wird.

5.4.2.4.A Variation der NaBH_4 -Menge

Die Menge von Natriumborhydrid zur Reduktion von Gold und Platin der Katalysatoren 5 % AuPt-SL-50:50- CeO_2 -NIMP 20 min 80 °C pH 3,8 wird zwischen einem zweifachen und einem dreißigfachen Überschuss variiert (zum Vergleich: in der NIMP-Standardpräparationsprozedur beträgt die verwendete NaBH_4 -Menge das 15fache der zur vollständigen Reduktion von Au^{3+} und Pt^{4+} stöchiometrisch erforderlichen Stoffmenge). Dabei wird das gesamte Reduktionsmittel auf einmal zu der kräftig gerührten Suspension dazugegeben. Die Ergebnisse der entsprechenden Katalysatoren sind in Abbildung 38 zusammengestellt.

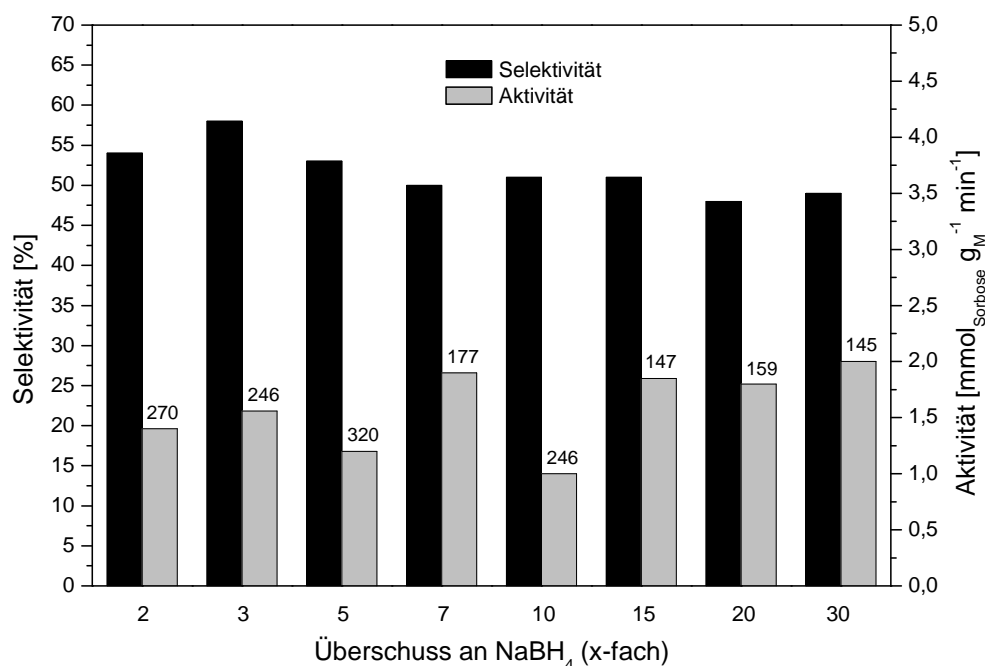


Abbildung 38. Selektivitäten S_{70} bei 70 % Sorboseumsatz (linke y-Achse) und Aktivitäten zwischen 0 und 50 % Umsatz a_{50} (rechte y-Achse) der Katalysatoren 5 % AuPt-SL-50:50- CeO_2 -NIMP 20 min 80 °C pH 3,8 in Abhängigkeit von der Höhe des zur Reduktion verwendeten NaBH_4 -Überschusses. Die Zahlen über den Aktivitätsbalken geben die entsprechenden Reaktionszeiten t_{70} bis 70 % Umsatz an.

Die Selektivität variiert zwischen 49 und 58 %. Die Katalysatoren, bei denen ein geringer NaBH_4 -Überschuss zur Reduktion verwendet wurde (2- bis 5fach), sind dabei tendenziell etwas selektiver.

Bei den Aktivitäten scheint ein geringerer NaBH_4 -Überschuss (bis etwa 10fach) zu etwas kleineren Werten a_{50} und entsprechend längeren Reaktionszeiten t_{70} zu führen, wobei die entsprechenden Ergebnisse in diesem Bereich deutlichen Schwankungen unterliegen. Ab einem NaBH_4 -Überschuss von 15 bleiben beide Werte zur Beschreibung der Aktivität (a_{50} und t_{70}) sehr stabil bei etwa $2 \text{ mmol}_{\text{Sorbitose}} \cdot \text{g}_M^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ bzw. etwa 145 - 160 Minuten bis 70 % Sorboseumsatz und ändern sich nicht mehr mit einer weiteren Erhöhung der Menge von Natriumborhydrid.

Allgemein beeinflusst die Höhe des NaBH_4 -Überschusses im untersuchten Bereich die Eigenschaften der resultierenden Katalysatoren beim Einsatz in der Oxidation von L-Sorbitose nur unwesentlich. Daher werden zusätzliche Experimente, vor allem unter Verwendung von schwächeren Reduktionsmitteln, durchgeführt, um den Einfluss der Reduktion detaillierter zu untersuchen.

5.4.2.4.B Verwendung von anderen Reduktionsmitteln als Natriumborhydrid

Die Wahl des Reduktionsmittels ist einer der entscheidenden Faktoren für den Prozess der Formation der Metallpartikel aus einer kationischen Vorstufe während der Herstellung von Edelmetallkatalysatoren. Das Reduktionsmittel kann die Größe und die Form der Partikel bestimmen, wodurch auch die katalytischen Eigenschaften beeinflusst werden.

Aus diesem Grund werden verschiedene Reduktionsmittel (Natriumcitrat, Glucose und Ameisensäure) in Kombination mit Natriumborhydrid im vorliegenden Abschnitt dieser Arbeit zur Aktivierung von bimetalischen AuPt-Katalysatoren verwendet und in Bezug auf die Eigenschaften der resultierenden Katalysatoren beim Einsatz in der Oxidation von L-Sorbitose miteinander verglichen. Als Grundlage für diese experimentelle Reihe dient der Katalysator 5 % AuPt-50:50- CeO_2 -NIMP 45 min 80 °C.

Dabei wird das alternative Reduktionsmittel nach der üblichen Imprägnierung zu der Suspension dazugegeben, und nach 5 Minuten (Natriumcitrat) bzw. 30 Minuten (Glucose und Ameisensäure) Rühren bei 80 °C wird in allen drei Fällen ein 5facher Überschuss an NaBH_4 zugefügt, um eine vollständige Reduktion von Gold und Platin sicherzustellen, vgl. Kapitel 4.2.2. In den verwendeten Katalysatorkurzbezeichnungen wird diese Vorgehensweise beispielsweise als „Citrat 5 min / 5 NaBH_4 “ angegeben.

Die Ergebnisse der auf diese Weise reduzierten Katalysatoren finden sich in Tabelle 16.

Tabelle 16. Selektivitäten bei 70 % Sorboseumsatz S_{70} , Aktivitäten zwischen 0 und 50 % Sorboseumsatz a_{50} und Reaktionszeiten bis 90 % Sorboseumsatz t_{90} der Katalysatoren 5 % AuPt-50:50- CeO_2 -NIMP 45 min 80 °C, die nach der Imprägnierung auf unterschiedliche Weise reduziert wurden

Katalysator	Selektivität S_{70} [%]	Aktivität a_{50} [$\text{mmol}_{\text{Sorbitose}} \cdot \text{g}_M^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$]	Zeit t_{90} [min]
Standard (15 NaBH_4)	53	2,0	408
Citrat 5 min / 5 NaBH_4	53	2,2	271
Glucose 30 min / 5 NaBH_4	57 (S_{66})	0,7	401 (t_{66})
Ameisensäure 30 min / 5 NaBH_4	-	-	-

Die Verwendung von Natriumcitrat zeigt keinen Einfluss auf die Selektivität im Vergleich zu dem Standardkatalysator, der nur mit Natriumborhydrid reduziert wurde. Unter Benutzung von Glucose wird zwar eine etwas höhere Selektivität erreicht, allerdings bei einer deutlich verringerten Aktivität. Ein Vergleich der Aktivitäten ergibt, dass die Anfangswerte a_{50} für den Standardkatalysator und den Citrat-Katalysator sehr ähnlich sind, aber die Zeiten bis 90 % Sorboseumsatz größere Unterschiede aufweisen. Der Katalysator, bei dem die Kombination Citrat / Natriumborhydrid zur Reduktion verwendet wird, erreicht 90 % Umsatz nach einer deutlich kürzeren Reaktionszeit (etwa 270 Minuten). Der Einsatz von Ameisensäure führt zu einem inaktiven Katalysator, deshalb enthält Tabelle 16 keine entsprechenden Einträge.

Diese ersten Ergebnisse zeigen, dass die Verwendung eines mittelstarken Reduktionsmittels Natriumcitrat zusammen mit Natriumborhydrid bei der Katalysatorherstellung zu einer signifikanten Verkürzung der Reaktionsdauer im Vergleich zu dem ursprünglichen Katalysator bei gleicher Selektivität führte. Dies macht diese Kombination für weitergehende Untersuchungen interessant.

5.4.2.4.C Reduktion mit Citrat / NaBH_4

a) Variation der Menge von Natriumcitrat

Die Stoffmenge von Natriumcitrat zur Reduktion der Vorläufer der Katalysatoren 5 % AuPt-50:50- CeO_2 -NIMP 45 min 80 °C Citrat 5 min / 5 NaBH_4 wird zwischen einem 0,42- und einem 1,67fachen Überschuss variiert, wobei alle anderen Präparationsparameter unverändert bleiben. Die Ergebnisse der auf diese Weise erhaltenen Katalysatoren sind in Tabelle 17 zusammengefasst.

Tabelle 17. Selektivitäten bei 70 % Sorboseumsatz S_{70} , Aktivitäten zwischen 0 und 50 % Sorboseumsatz a_{50} und Reaktionszeiten bis 90 % Sorboseumsatz t_{90} der Katalysatoren 5 % AuPt-50:50- CeO_2 -NIMP 45 min 80 °C Citrat 5 min / 5 NaBH_4 , für die Reduktion von denen verschiedene Citratmengen verwendet wurden

Citratüberschuss (x-fach)	Selektivität S_{70} [%]	Aktivität a_{50} [mmol _{Sorbose} ·g _M ⁻¹ ·min ⁻¹]	Zeit t_{90} [min]
1,67 (s. Kapitel 5.4.2.4.B)	53	2,2	271
0,84	54	1,7	381 (t_{86})
0,42	77 (S_{17})	0,1	384 (t_{17})

Eine Abnahme der verwendeten Menge von Natriumcitrat hat zunächst keinen Einfluss auf die Selektivität: Die Selektivitätswerte der Katalysatoren, die mit einem 1,67fachen und einem 0,84fachen Überschuss an Natriumcitrat reduziert wurden, sind sehr ähnlich. Eine weitere Verringerung der Citratmenge führt zu einem deutlichen Selektivitätsanstieg von 54 % auf fast 80 %. Allerdings wurde dieser extrem hohe Selektivitätswert aufgrund einer niedrigen Katalysatoraktivität bei nur 17 % Sorboseumsatz gemessen.

Die Aktivitäten der Katalysatoren verringern sich generell mit abnehmender Citratmenge. Aus diesem Grund wird die Verwendung eines 1,67fachen molaren Überschusses an Natriumcitrat in Kombination mit einem 5fachen stöchiometrischen Überschuss Natriumborhydrid zur Aktivierung von NIMP-Katalysatoren bei weiteren Versuchen beibehalten (Katalysatorkennzeichnung „Citrat / 5 NaBH₄“).

b) Variation der Dauer der Citratreduktion

Die Dauer der Reduktion des Katalysatorvorläufers mit Natriumcitrat vor der Addition von Natriumborhydrid kann den Prozess der Entstehung und des Wachstums der Edelmetallpartikel beeinflussen.

Ausgehend von dem Basiskatalysator 5 % AuPt-50:50-CeO₂-NIMP 45 min 80 °C Citrat 5 min / 5 NaBH₄ wird deshalb die Dauer der ersten Reduktionsphase (Reduktion mit Natriumcitrat) in einem Bereich zwischen 2 und 45 Minuten variiert. Die Ergebnisse der unterschiedlich reduzierten Katalysatoren beim Einsatz in der Oxidation von L-Sorbose sind in Abbildung 39 dargestellt.

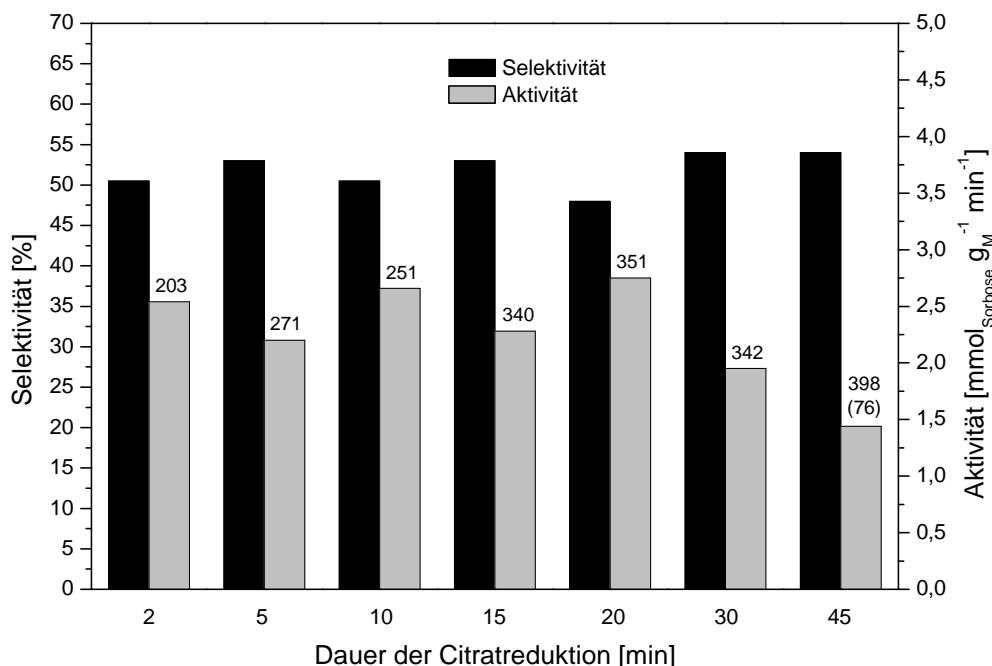


Abbildung 39. Selektivitäten S_{70} bei 70 % Sorboseumsatz (linke y-Achse) und Aktivitäten zwischen 0 und 50 % Umsatz a_{50} (rechte y-Achse) der Katalysatoren 5 % AuPt-50:50-CeO₂-NIMP 45 min 80 °C Citrat / 5 NaBH₄ in Abhängigkeit von der Dauer der Citratreduktion. Die Zahlen über den Aktivitätsbalken geben die entsprechenden Reaktionszeiten t_{90} bis 90 % Umsatz an.

Aus dem Diagramm wird ersichtlich, dass die Selektivität aller miteinander verglichenen Katalysatoren praktisch gleiche Werte (50 - 55 %) unabhängig von der Dauer der Citratreduktion zeigt.

Die Aktivitäten zwischen 0 und 50 % Sorboseumsatz a_{50} schwanken zwischen 2 und 2,8 mmol_{Sorbose}·g_M⁻¹·min⁻¹, und nur der Katalysator mit der längsten Dauer der Citratreduktion weist eine deutlich niedrigere Anfangsaktivität von 1,4 mmol_{Sorbose}·g_M⁻¹·min⁻¹ auf.

Die Reaktionszeit bis 90 % Sorboseumsatz t_{90} nimmt mit steigender Dauer der Citratreduktion der Katalysatoren von etwa 200 auf weit über 400 Minuten allmählich zu. Insgesamt zeigt der Katalysator, der 5 Minuten lang mit Natriumcitrat und anschließend mit Natriumborhydrid reduziert wurde, gute katalytische Eigenschaften beim Einsatz in der Sorboseoxidation und wird deshalb als Grundlage für weitere Untersuchungen bezüglich der Reduktionsbedingungen verwendet.

c) Variation der Zugabegeschwindigkeit von Natriumborhydrid

Zusätzlich zu den bisher vorgestellten Experimenten hinsichtlich des Einflusses der Reduktion der NIMP-Katalysatoren durch Natriumcitrat in Kombination mit Natriumborhydrid werden Untersuchungen durchgeführt, die die zweite Reduktionsphase betreffen (NaBH_4 -Reduktion). Hier werden zum einen zwei verschiedene Mengen NaBH_4 eingesetzt (ein 5facher und ein 15facher Überschuss), und zum anderen wird unter Verwendung eines 5fachen Überschusses die Geschwindigkeit der NaBH_4 -Zugabe verändert. Gewöhnlich wird die gesamte Menge Natriumborhydrid auf einmal zu der Katalysatorsuspension zugefügt. Abweichend wird die NaBH_4 -Zugabe langsam durchgeführt. Das heißt, es wird eine verdünnte Lösung von Natriumborhydrid in Wasser hergestellt (die gesamte benötigte Menge NaBH_4 in 10 ml Wasser), die nach Reduktion mit Natriumcitrat innerhalb von 5 Minuten in die kräftig gerührte Suspension getropft wird. In Tabelle 18 sind die Ergebnisse der entsprechenden Katalysatoren beim Einsatz in der Oxidation von L-Sorbose unter Standardreaktionsbedingungen gezeigt. Zusätzlich enthält die Tabelle die Resultate der Katalysatoren, die in analoger Weise, aber nur mit NaBH_4 (ohne Citrat) reduziert werden.

Tabelle 18. Selektivitäten bei 70 % Sorboseumsatz S_{70} , Aktivitäten zwischen 0 und 50 % Sorboseumsatz a_{50} und Reaktionszeiten bis 70 und 90 % Sorboseumsatz t_{70} und t_{90} der Katalysatoren 5 % AuPt-50:50- CeO_2 -NIMP 45 min 80 °C Citrat 5 min / NaBH_4 , die mit zwei unterschiedlichen Mengen NaBH_4 reduziert werden, wobei die Zugabe bei einem 5fachen Überschuss schnell oder langsam erfolgt. Zum Vergleich sind die Ergebnisse der entsprechend ohne Citrat präparierten Katalysatoren angegeben.

Reduktion	Selektivität S_{70} [%]	Aktivität a_{50} [mmol _{Sorbose} ·g _M ⁻¹ ·min ⁻¹]	Zeit t_{70} [min]	Zeit t_{90} [min]
Citrat / 15 NaBH_4 schnell	56	2,2	115	236
Citrat / 5 NaBH_4 schnell	53	2,2	115	271
Citrat / 5 NaBH_4 langsam	54	1,2	188	419
15 NaBH_4 schnell	53	2,0	158	108
5 NaBH_4 schnell	60	1,0	353	-
5 NaBH_4 langsam	65 (S_{31})	0,2 (a_{31})	419 (t_{31})	-

Der Vergleich zeigt, dass alle Katalysatoren, die unter Verwendung von Natriumcitrat reduziert wurden, etwa gleiche Selektivitäten erreichen (53 - 56 %). Auch der ohne Cit-

rat mit einem 15fachen NaBH_4 -Überschuss reduzierte Katalysator hat einen S_{70} -Wert von 53 %. Die Selektivitäten der beiden mit einem 5fachen Überschuss an NaBH_4 reduzierten Katalysatoren sind etwas höher.

Auch alle Aktivitätswerte der Katalysatoren „Citrat / 15 NaBH_4 schnell“ und „Citrat / 5 NaBH_4 schnell“ sind gleich oder fast gleich. Erfolgt die Addition der NaBH_4 -Lösung zu der Suspension des Katalysatorvorläufers langsam, hat das hingegen einen negativen Einfluss auf die katalytische Aktivität im Vergleich zu dem Katalysator, der mit der gleichen Menge NaBH_4 , aber unter schneller Zugabe reduziert wird.

Wird die Reduktion ohne Natriumcitrat ausgeführt, so machen sich die entsprechenden Änderungen der Reduktionsbedingungen viel stärker bemerkbar, wenn es um die Aktivität der resultierenden Katalysatoren geht. Eine Verringerung der NaBH_4 -Menge führt zu einer reduzierten Aktivität, und durch eine langsame NaBH_4 -Zugabe während der Präparation kommt es zu einem erneuten Aktivitätsabfall des fertigen Katalysators.

Insgesamt wirkt sich die zweite Reduktionsphase (Reduktion mit NaBH_4) auf die Eigenschaften des resultierenden Katalysators beim Einsatz in der Oxidation von L-Sorbose aus, aber die gleichen Veränderungen dieses Reduktionsschrittes haben im Falle einer kombinierten Citrat / NaBH_4 -Reduktion einen wesentlich geringeren Einfluss als bei alleiniger NaBH_4 -Anwendung. Der Katalysator 5 % AuPt-50:50- CeO_2 -NIMP 45 min 80 °C Citrat 5 min / 5 NaBH_4 (unter schneller NaBH_4 -Zugabe) zeigt neben dem entsprechenden 15 NaBH_4 -Katalysator eine optimale Kombination der relevanten katalytischen Eigenschaften und wird deshalb in weiteren Experimenten eingesetzt.

5.4.3. Zusammenfassung

Am Ende des Kapitels 5.4 „Katalysatorpräparation“ sollen die wichtigsten Ergebnisse in wenigen Stichpunkten zusammengefasst werden:

- Ein Vergleich der beiden in dieser Arbeit verwendeten Katalysatorpräparationsmethoden zeigte, dass die Methode der Nassimprägnierung (NIMP) der Incipient-Wetness-Methode (IW) im Hinblick auf die Eigenschaften der resultierenden AuPt-Bimetallkatalysatoren beim Einsatz in der selektiven Direktoxidation von L-Sorbose zu 2-Keto-L-gulonsäure überlegen war. Die NIMP-Katalysatoren zeichneten sich insbesondere durch höhere Selektivitäten aus.
- Eine systematische Variation verschiedener Präparationsparameter der NIMP-Methode (Dauer, Temperatur und pH-Wert während der Imprägnierung, Wahl der Reduktionsmittel und ihrer Mengen, Dauer der einzelnen Reduktionsschritte) zeigte einen deutlichen Zusammenhang zwischen den Herstellungsbedingungen und den Eigenschaften der entsprechenden Katalysatoren. Durch eine Anpassung der Präparation gelang es, Katalysatoren mit verbesserten Eigenschaften zu erhalten. Mit dem optimierten Katalysator 5 % AuPt-50:50- CeO_2 -NIMP 45 min 80 °C Citrat 5 min / 5 NaBH_4 konnte eine Selektivität der Bildung des gewünschten Reaktionsproduktes 2-Keto-L-gulonsäure von 50 - 55 % bei hohen Sorboseumsätzen in Verbindung

mit einer kurzen Reaktionsdauer (weniger als 300 Minuten bis 90 % Umsatz) unter Standardreaktionsbedingungen erreicht werden.

Nach der Optimierung der Katalysatorzusammensetzung und der Katalysatorpräparationsbedingungen konzentrieren sich weitere Untersuchungen auf den Einfluss der Reaktionsbedingungen der Sorboseoxidation. Dabei wird hauptsächlich der Katalysator 5 % AuPt-50:50-CeO₂-NIMP 45 min 80 °C Citrat 5 min / 5 NaBH₄ neben einigen anderen ausgewählten Katalysatoren verwendet.

5.5. Reaktionsbedingungen

Die Wahl der Reaktionsbedingungen kann für den Verlauf einer katalysierten Reaktion von enormer Bedeutung sein. Wie praktisch jede chemische Reaktion wird auch eine Reaktion mit Katalysatorbeteiligung durch Temperaturerhöhung beschleunigt. Auch der gewählte pH-Wert kann die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen. Die Konzentrationen der Reaktanden und des Katalysators spielen in Hinsicht auf die Geschwindigkeit der Umsetzung ebenfalls eine Rolle.

Bei manchen Reaktionen können die genannten Reaktionsbedingungen außer der Reaktionsgeschwindigkeit auch die Selektivität beeinflussen, mit der ein oder mehrere Ausgangsstoffe zu dem gewünschten Produkt umgewandelt werden. Die einzelnen Reaktionsparameter können verschiedene parallel oder konsekutiv ablaufende Reaktionen unterschiedlich stark beeinflussen. Beispielweise ist es möglich, dass eine der Reaktionen besonders stark durch eine Änderung des pH-Wertes beschleunigt oder verlangsamt wird, während bei anderen keine oder eine geringere Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom pH-Wert beobachtet wird. Dieses Verhalten könnte genutzt werden, um die Geschwindigkeiten der insgesamt möglichen Reaktionen gezielt zu beeinflussen und dadurch die Selektivität des Gesamtvorgangs zu steuern.

Besonders stark können sich Änderungen der Bedingungen auswirken, wenn die Stabilität der Ausgangsverbindungen oder der Reaktionsprodukte unter bestimmten Reaktionsbedingungen begrenzt ist. Kohlenhydrate sind beispielsweise für ihre Thermolabilität und pH-Empfindlichkeit bekannt (vgl. Kapitel 3.4.1). Im Optimalfall sollten solche Reaktionsbedingungen für eine Umsetzung gewählt werden, unter denen sowohl Edukte als auch Zielreaktionsprodukte stabil sind und möglichst keine unerwünschten Zersetzungsreaktionen eingehen, die ihre Konzentrationen und somit auch Produktausbeuten verringern würden. Aber auch wenn dieser Idealfall in der Praxis nicht immer erreicht werden kann, sind hohe Selektivitäten trotzdem möglich, denn es kommt dabei vor allem auf die relativen Geschwindigkeiten der gewünschten Reaktion und der unerwünschten Neben- und Zersetzungsreaktionen an.

Der Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Stabilität des Edukts und des gewünschten Reaktionsprodukts sowie auf die Selektivität der Direktoxidation von L-Sorbose zu 2-Keto-L-gulonsäure wurde in neuerer Zeit vor allem von A. Baiker et al. unter Verwendung von Platinkatalysatoren untersucht (vgl. auch Kapitel 3.4.1.1). Eine Temperatur

von 50 °C bei einem pH-Wert von 7,3 wurde dabei für optimal befunden. Die Auswahl der Reaktionsbedingungen war dabei vor allem durch die begrenzte Stabilität des Reaktionsproduktes eingeschränkt. Eine schnelle Zersetzung von 2-Keto-L-gulonsäure in wässriger Lösung wurde bereits bei Temperaturen über 55 °C und pH-Werten höher als 7,5 sogar ohne Katalysator beobachtet. In Abwesenheit des Katalysators 5 % Pt-Al₂O₃ und ohne Sauerstoff zersetzte sich sogar fast die Hälfte der eingesetzten Produktmenge bei 60 °C und pH 9 in nur einer Stunde ^[156].

Baiker et al. fanden auch ein optimales Mengenverhältnis zwischen L-Sorbose und dem fünfprozentigen Platinkatalysator (ein Massenverhältnis von 0,2 - 0,25) für verbesserte Produktausbeuten. Weiterhin führten sie die Umsetzung unter Bedingungen der Sauerstofftransportlimitierung durch, um eine Deaktivierung der verwendeten Edelmetallkatalysatoren durch Überoxidation zu vermeiden.

Da in dieser Arbeit Gold-Platin-Bimetallkatalysatoren in der Oxidation von L-Sorbose zu 2-Keto-L-gulonsäure eingesetzt werden, können sich Änderungen der Reaktionsbedingungen wie pH-Wert, Temperatur, Mengenverhältnis zwischen L-Sorbose und Katalysator und Angebot an Oxidationsmittel anders auswirken als bei Verwendung von Platinkatalysatoren. Deshalb wird der Einfluss der genannten Parameter auf die Selektivität und Aktivität der AuPt-Katalysatoren eingehend untersucht. Dabei wird auch auf die Variation des Sauerstoffpartialdrucks genauer eingegangen. Neben Verwendung von Sauerstoff als Oxidationsmittel wird Wasserstoffperoxid als eine mögliche Alternative getestet. Da der Einfluss der Temperatur und des pH-Wertes auf die Stabilität von 2-Keto-L-gulonsäure bereits von Baiker et al. erforscht wurde, werden dazu nur wenige Versuche bei relevanten Reaktionsbedingungen durchgeführt.

5.5.1. Stabilität von L-Sorbose und 2-Keto-L-gulonsäure

Die Selektivität der Bildung des gewünschten Reaktionsproduktes 2-Keto-L-gulonsäure nahm gewöhnlich im Verlauf der in dieser Arbeit untersuchten katalytischen Direktoxidation von L-Sorbose bei hohen Umsätzen ab (s. Kapitel 5.3.1.1). Offensichtlich war die Weiteroxidation bzw. Zersetzung von 2-Keto-L-gulonsäure daran beteiligt. Deshalb wird die Stabilität des Reaktionsproduktes 2-Keto-L-gulonsäure und außerdem der Ausgangsverbindung L-Sorbose unter relevanten Reaktionsbedingungen getestet. Dabei werden die Testbedingungen in Anlehnung an die Standardreaktionsbedingungen gewählt (vgl. Kapitel 4.3.1).

Die Stabilitätsuntersuchungen werden an zwei unterschiedlichen Katalysatoren durchgeführt. Für die meisten davon (Stabilitäten von L-Sorbose und 2-Keto-L-gulonsäure) wird der Katalysator 1 % AuPt-50:50-Al₂O₃-IW und für wenige zusätzliche Tests (Stabilität der 2-Keto-L-gulonsäure) der Katalysator 5 % AuPt-50:50-CeO₂-NIMP 45 min 80 °C Citrat 5 min / 5 NaBH₄ verwendet.

Abbildung 40 zeigt die Ergebnisse der Stabilitätsuntersuchungen von 2-Keto-L-gulonsäure unter Verwendung des Katalysators 1 % AuPt-50:50-Al₂O₃-IW.

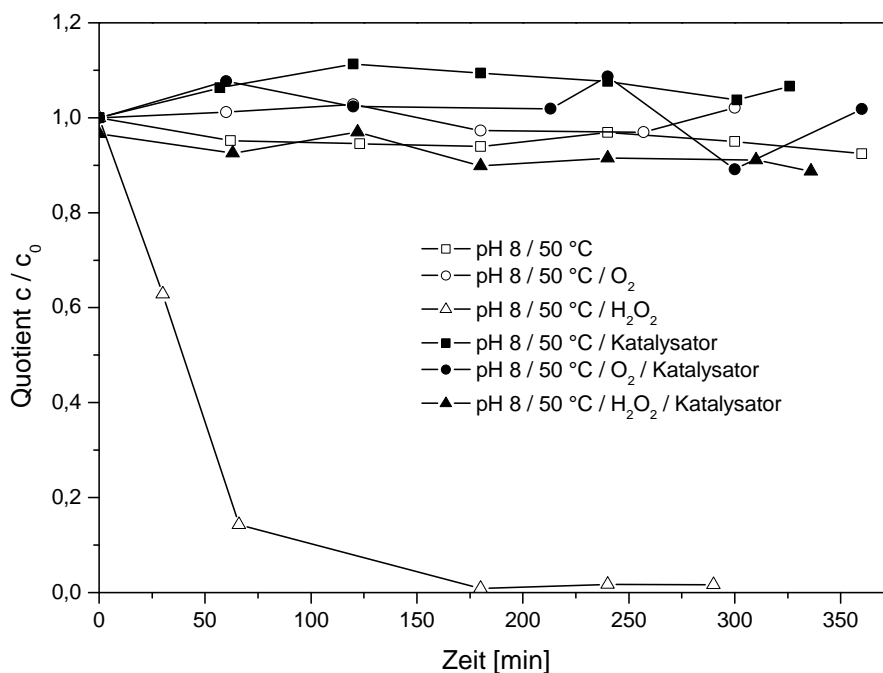


Abbildung 40. Stabilitätsuntersuchung der 2-Keto-L-gulonsäure unter Verwendung des Katalysators 1 % AuPt-50:50-Al₂O₃-IW unter verschiedenen Bedingungen (Anfangskonzentration der 2-Keto-L-gulonsäure: etwa 100 mmol·l⁻¹, Katalysatorkonzentration: 40 g·l⁻¹, pH 8, 50 °C, Atmosphärendruck, O₂-Flussrate: 500 ml·min⁻¹, H₂O₂-Dosierrate: 2 ml·h⁻¹). Auf der y-Achse ist die jeweils gemessene Konzentration der 2-Keto-L-gulonsäure relativ zur Anfangskonzentration aufgetragen.

2-Keto-L-gulonsäure zeigt sich unter den gewählten Bedingungen größtenteils als stabil, außer im Falle der Addition von Wasserstoffperoxid ohne Katalysator. In Gegenwart des Katalysators wird H₂O₂ offensichtlich schnell katalytisch zersetzt und kann mit 2-Keto-L-gulonsäure nicht direkt reagieren.

Unter Standardreaktionsbedingungen (pH 8 / 50 °C / O₂ / Katalysator) lässt sich eine Abnahme der Konzentration anhand des Diagramms nicht eindeutig feststellen, aber durch die HPLC-Analyse konnte am Ende vor allem eine kleine Menge Oxalsäure (6 mmol·l⁻¹) gefunden werden, was auf ablaufende Zersetzungsreaktionen hindeutet.

Die Ergebnisse des Stabilitätstests von L-Sorbose unter Reaktionsbedingungen ohne Katalysator (pH 8 / 50 °C / O₂) ergaben, dass L-Sorbose stabil war und die Probe der Lösung nach 6 Stunden laut HPLC-Analyse keine weiteren Substanzen enthielt.

Abbildung 41 zeigt die Ergebnisse der Tests hinsichtlich der Stabilität von 2-Keto-L-gulonsäure unter Verwendung des Katalysators 5 % AuPt-50:50-CeO₂-NIMP 45 min 80 °C Citrat 5 min / 5 NaBH₄ unter Standardreaktionsbedingungen (pH 8 / 50 °C / O₂ / Katalysator) und zusätzlich bei pH 5.

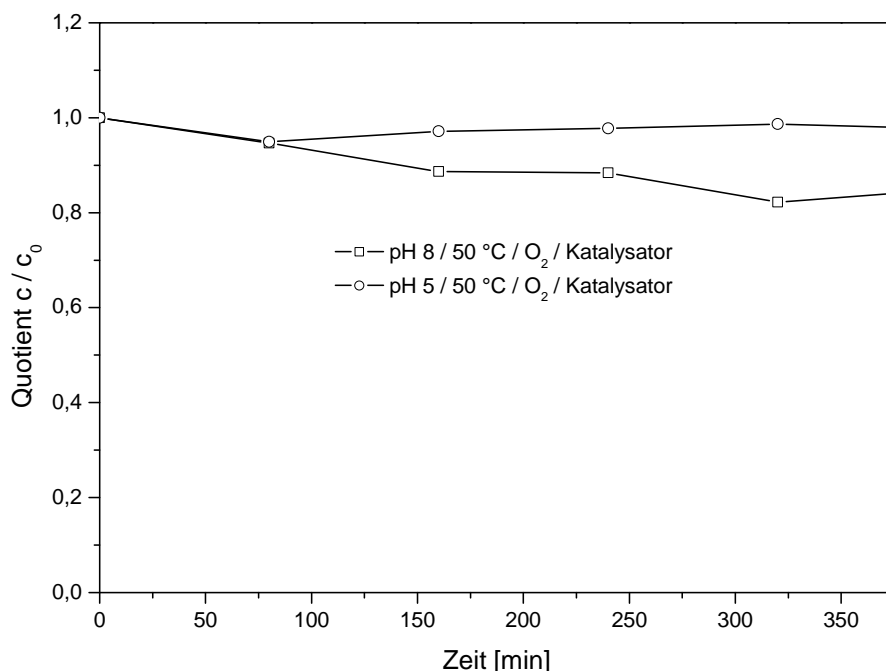


Abbildung 41. Stabilitätsuntersuchung der 2-Keto-L-gulonsäure unter Verwendung des Katalysators 5 % AuPt-50:50-CeO₂-NIMP 45 min 80 °C Citrat 5 min / 5 NaBH₄ unter verschiedenen Bedingungen (Anfangskonzentration der 2-Keto-L-gulonsäure: 50 mmol·l⁻¹, Katalysatorkonzentration: 8 g·l⁻¹, pH 8 und 5, 50 °C, Atmosphärendruck, O₂-Flussrate: 500 ml·min⁻¹). Auf der y-Achse ist die jeweils gemessene Konzentration der 2-Keto-L-gulonsäure relativ zur Anfangskonzentration aufgetragen.

2-Keto-L-gulonsäure ist unter den verwendeten Bedingungen bei pH 5 stabil, wird aber bei pH 8 langsam zersetzt. Die Endkonzentration der 2-KLG ist dabei nach 400 Minuten um 15 % niedriger als zu Beginn der Untersuchung. Durch die HPLC-Analyse konnte die Bildung von Zersetzungsprodukten nachgewiesen werden, vor allem von Oxalsäure (6 mmol·l⁻¹), kleiner Menge von Glykolsäure und anderer nicht identifizierter Substanzen.

Ein Vergleich der Testergebnisse, die mit den beiden Katalysatoren 1 % AuPt-50:50-Al₂O₃-IW und 5 % AuPt-50:50-CeO₂-NIMP 45 min 80 °C Citrat 5 min / 5 NaBH₄ erzielt wurden, zeigt, dass die Selektivität der katalytischen Direktoxidation von L-Sorbose nicht direkt mit der Stabilität der 2-Keto-L-gulonsäure unter den verwendeten Reaktionsbedingungen in Anwesenheit des jeweiligen Katalysators korreliert. Der erste der genannten Katalysatoren erreichte eine Selektivität von weniger als 25 % (Kapitel 5.3.1.2), während der zweite eine Selektivität von fast 55 % unter den gleichen Reaktionsbedingungen aufwies (Kapitel 5.4.2.4.B), obwohl er in den entsprechenden 2-KLG-Stabilitätstests sogar etwas schlechter abschnitt.

Nichtsdestotrotz dürfte die Zersetzung von 2-Keto-L-gulonsäure einen Einfluss auf die Selektivität des Gesamtprozesses der katalytischen Direktoxidation von L-Sorbose haben, insbesondere bei hohen Sorboseumsätzen und langen Reaktionszeiten.

5.5.2. Variation des pH-Wertes

Es ist allgemein anerkannt, dass die Geschwindigkeit der Oxidation von Alkoholen und Kohlenhydraten an Gold- und Platinkatalysatoren mit molekularem Sauerstoff mit steigendem pH-Wert üblicherweise zunimmt^[149;165;214-216]. Allerdings kann der pH-Wert die katalytische Reaktion in vielfältiger Weise beeinflussen, wobei sich verschiedene Effekte überlagern können, so dass in Abhängigkeit vom eingesetzten Substrat und Katalysator teilweise widersprüchliche Ergebnisse erhalten werden^[160;214].

Wie bereits angesprochen, wurde der Einfluss des pH-Wertes in der Selektivoxidation von L-Sorbose von Baiker et al. untersucht. Sie zeigten, dass die Aktivität eines 5 % Pt-Al₂O₃-Katalysators Escat 24 mit zunehmendem pH-Wert (in einem pH-Bereich zwischen 6 und 9) deutlich ansteigt. Aufgrund der pH-Empfindlichkeit des Produktes 2-Keto-L-gulonsäure war andererseits eine Verminderung der Selektivität mit steigendem pH-Wert (von pH 7 bis pH 9) zu verzeichnen^[172]. Deshalb gab es einen optimalen pH-Wert von 7,3, bei dem ein Kompromiss zwischen den beiden gegenläufigen Einflüssen des pH-Wertes auf Aktivität und Selektivität gefunden werden konnte^[153;172].

In dieser Arbeit erfolgt die Untersuchung des Einflusses des pH-Wertes während der Direktoxidation von L-Sorbose zu 2-Keto-L-gulonsäure unter Beibehaltung der sonstigen Standardreaktionsbedingungen unter Verwendung von zwei verschiedenen Katalysatoren (1 % und 5 % AuPt-50:50-Al₂O₃-NIMP).

Die Ergebnisse der ersten Versuchsreihe, in der der pH-Wert in einem Bereich zwischen 5 und 10 unter Benutzung des niedriger beladenen Katalysators 1 % AuPt-50:50-Al₂O₃-NIMP verändert wird, sind in Abbildung 42 dargestellt.

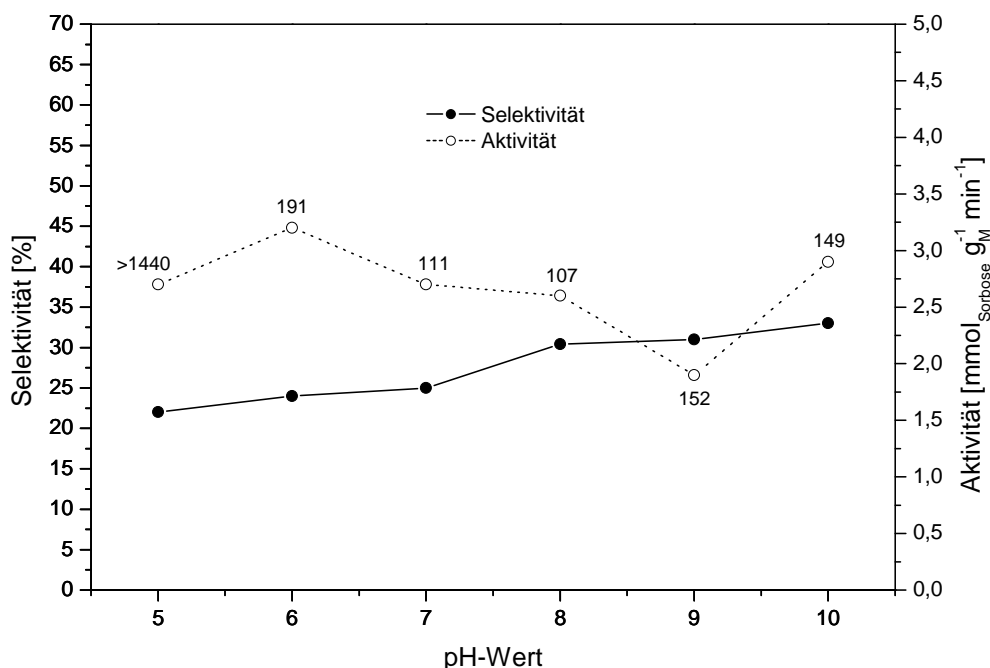


Abbildung 42. Selektivitäten S_{70} bei 70 % Sorboseumsatz (linke y-Achse) und Aktivitäten zwischen 0 und 50 % Umsatz a_{50} (rechte y-Achse) des Katalysators 1 % AuPt-50:50-Al₂O₃-NIMP in Abhängigkeit vom pH-Wert während der Reaktion. Die Zahlen neben den Aktivitätswerten geben die entsprechenden Reaktionszeiten t_{90} bis 90 % Umsatz an.

Der Verlauf der Selektivitätskurve zeigt einen langsamen, aber steten Anstieg der Selektivität S_{70} mit steigendem pH-Wert während der Reaktion. Am deutlichsten ist der Selektivitätszuwachs bei einem Übergang von pH 7 (22 % Selektivität) zu pH 8 (27 %). Somit zeigt der untersuchte Katalysator ein anderes Verhalten als der Platinkatalysator Escat 24 (Baiker et al.), bei dem eine gegenteilige Tendenz in der pH-Abhängigkeit der Selektivität beobachtet wurde.

Bei erhöhten pH-Werten der Reaktionsmischung wurde eine Zunahme der katalytischen Aktivität erwartet, die in der Oxidation von primären Alkoholen und Kohlenhydraten allgemein und Sorbose im speziellen beobachtet wird, s. oben. Diese Erwartung konnte hier experimentell nicht bestätigt werden. Die Anfangsaktivität steigt zwar zwischen pH 5 und 6 etwas an, und auch die entsprechende Reaktionszeit t_{90} verringert sich sehr deutlich von über 24 Stunden auf nur etwa 200 Minuten, aber die weitere Kurvenentwicklung zeigt schwankende Aktivitätswerte a_{50} , die insgesamt eher kleiner werden. Die entsprechenden Zeiten bis 90 % Umsatz nehmen zuerst weiter ab (pH 7 und 8), und bei noch höheren pH-Werten steigen sie wieder etwas an.

Auffällig ist weiterhin die große Diskrepanz zwischen der Entwicklung der a_{50} -Werte zwischen pH 5 und 8 und der entsprechenden t_{90} -Reaktionszeiten. Während die Katalysatoraktivität zwischen 0 und 50 % Umsatz bei allen Katalysatoren ähnliche Werte hat, nimmt sie im weiteren Reaktionsverlauf bei niedrigen pH-Werten deutlich ab, insbesondere bei pH 5. Dies macht sich durch lange Reaktionszeiten t_{90} , besonders bei pH 5, bemerkbar. Die Verminderung der Katalysatoraktivität bei niedrigen pH-Werten beruht vermutlich insbesondere auf einer stärkeren Blockierung katalytisch aktiver Zentren durch gebildete Säuren, die vermehrt im protonierten Zustand vorliegen und dann verstärkt adsorbieren ^[165].

Diese Ergebnisse zeigen eine andere Abhängigkeit der Selektivität und der Aktivität als die, die sich nach der Lektüre der relevanten Literaturdaten zu diesem Themengebiet eher vermuten ließe. Obwohl die Stabilität von 2-Keto-L-gulonsäure mit steigendem pH-Wert sowohl mit als auch ohne Katalysator sinkt (vgl. dazu auch die Ergebnisse der 2-KLG-Stabilitätsversuche bei pH 5 und 8 im Kapitel 5.5.1), nimmt die Selektivität des Gesamtvorgangs dabei zu. Möglicherweise ist der Abbau des gewünschten Reaktionsproduktes am Katalysator in Gegenwart von L-Sorbose weniger ausgeprägt als während der Stabilitätstests, bei denen eine reine 2-KLG-Lösung verwendet wurde. Außerdem wäre es denkbar, dass die Erhöhung des pH-Wertes die gewünschte Reaktion der Bildung von 2-Keto-L-gulonsäure aus L-Sorbose stärker beschleunigt als bestimmte störende Parallel- oder Folgereaktionen, die zu einer Verringerung der Selektivität führen.

Eine mögliche Erklärung für den Verlauf der Aktivitätskurve wäre eine verstärkte Bildung von bestimmten Nebenprodukten (zum Beispiel Oligomeren oder Polymeren), die im stärker alkalischen Milieu begünstigt ist. Ein Indiz dafür ist eine deutliche Gelbfärbung der Reaktionslösung bei höheren pH-Werten, insbesondere bei pH 10. Diese Substanzen könnten nach der Adsorption auf der Katalysatoroberfläche zu einer stärkeren

ren partiellen Vergiftung der aktiveren aber weniger selektiven katalytischen Zentren führen (was gleichzeitig zu einer Selektivitätserhöhung führen würde).

Nach diesen Ergebnissen konnte bei einem pH-Wert von 8 mit dem hier angewendeten Katalysator die beste Kombination der relevanten Größen Selektivität und Reaktionsgeschwindigkeit (katalytische Aktivität) erreicht werden. Doch vor einer Entscheidung bezüglich der Wahl des optimalen pH-Wertes für diese Reaktion werden die entsprechenden Untersuchungen an einem weiteren Katalysator mit einem höheren Edelmetallgehalt (5 % AuPt-50:50- Al_2O_3 -NIMP) durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Testreihe sind in Abbildung 43 gezeigt.

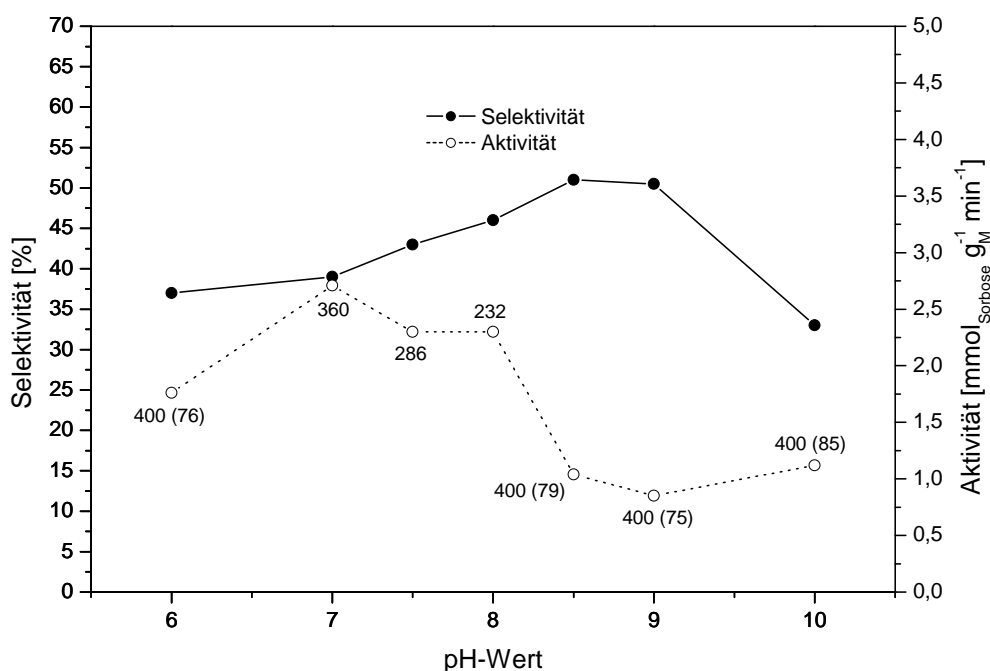


Abbildung 43. Selektivitäten S_{70} bei 70 % Sorboseumsatz (linke y-Achse) und Aktivitäten zwischen 0 und 50 % Umsatz a_{50} (rechte y-Achse) des Katalysators 5 % AuPt-50:50- Al_2O_3 -NIMP in Abhängigkeit vom pH-Wert während der Reaktion. Die Zahlen neben den Aktivitätswerten geben die entsprechenden Reaktionszeiten t_{90} bis 90 % Umsatz oder bei langsameren Reaktionen Umsätze nach 400 Minuten (z.B. 400 (76)) an.

Der Verlauf der Selektivitätskurve ist zunächst ähnlich wie bei dem einprozentigen Katalysator. Der Zuwachs an Selektivität bei steigendem pH-Wert ist allerdings deutlich größer. Zwischen pH 6 und 8,5 wird insgesamt eine Selektivitätszunahme von etwa 15 % auf ca. 50 % beobachtet. Anders ist in diesem Fall das Kurvenverhalten bei höheren pH-Werten. Bei pH 9 sinkt die Selektivität ein wenig im Vergleich zu pH 8,5, und bei pH 10 fällt die Selektivität der Reaktion stark ab und beträgt nur noch 33 %.

Die Aktivitätskurve verhält sich prinzipiell ebenfalls ähnlich wie im Falle des entsprechenden einprozentigen Katalysators, nur dass die Unterschiede zwischen den einzelnen Werten hier viel deutlicher ausgeprägt sind und gleiche Tendenzen teilweise bei etwas anderen pH-Werten beobachtet werden. Nach einer starken anfänglichen Zunahme der Aktivität a_{50} und der Abnahme der Reaktionszeit zwischen pH 6 und 7 kommt es zu keinen großen Änderungen der Aktivitätswerte bei pH 7 bis 8. Danach

folgt ein starker Abfall (pH 8,5), und bei einem pH-Wert von 10 steigt die Geschwindigkeit der Umsetzung von L-Sorbose wieder leicht an, wobei offenbar verschiedene Neben- bzw. Abbaureaktionen begünstigt werden, so dass die Umsetzung insgesamt sehr unselektiv verläuft.

Auch unter Verwendung des Katalysators 5 % AuPt-50:50-Al₂O₃-NIMP zeigt sich ein pH-Wert von 8 als optimal, um möglichst hohe Selektivitäten der Bildung des Reaktionsproduktes 2-Keto-L-gulonsäure aus L-Sorbose innerhalb einer vergleichsweise kurzen Reaktionszeit zu erhalten. Deshalb werden auch künftige Untersuchungen bezüglich des Einflusses der Reaktionsbedingungen weiterhin standardmäßig bei pH 8 durchgeführt.

5.5.3. Variation der Temperatur

Eine höhere Temperatur beschleunigt sowohl die erwünschte Reaktion als auch unerwünschte Nebenreaktionen. Die Reaktionsgeschwindigkeiten können aber in einem unterschiedlichen Maße beeinflusst werden, was für die Selektivität des Gesamtvorgangs entscheidend sein kann.

Der Effekt der Temperatur auf die Selektivität und Reaktionsgeschwindigkeit der katalytischen Direktoxidation von L-Sorbose wird in einem Temperaturbereich zwischen 40 und 70 °C unter Verwendung des Katalysators 5 % AuPt-50:50-CeO₂-NIMP 45 min 80 °C Citrat 5 min / 5 NaBH₄ untersucht.

Da sich die Variation der Temperatur bei unterschiedlichen übrigen Reaktionsbedingungen wie pH-Wert und Konzentrationen der Reaktanden verschieden auswirken kann, wird die Untersuchung des Temperatureinflusses (40, 50, 60 und 70 °C) jeweils bei drei pH-Werten (pH 7, 8 und 9) und zwei Katalysatorkonzentrationen (0,4 und 0,1 Gramm Gold und Platin pro Liter Reaktionsmischung) durchgeführt. Insgesamt entstehen also sechs experimentelle Reihen (zusammen 24 Versuche), bei denen der Temperatureinfluss untersucht wird. Die sonstigen Reaktionsparameter werden nicht verändert und entsprechen den Standardreaktionsbedingungen.

5.5.3.1. Variation der Temperatur bei pH 7, 8 und 9 und einer Edelmetallkonzentration von 0,4 g·l⁻¹

Abbildungen 44 bis 46 zeigen die Selektivitäts-Umsatz-Diagramme der drei Versuchsserien (pH 7, 8 und 9) bei einer höheren Katalysatorkonzentration (Standardkonzentration von 0,4 g_M⁻¹·l⁻¹). Alle entsprechenden Ergebnisse der Selektivität und der Aktivität sind anschließend in Tabelle 19 zusammengefasst.

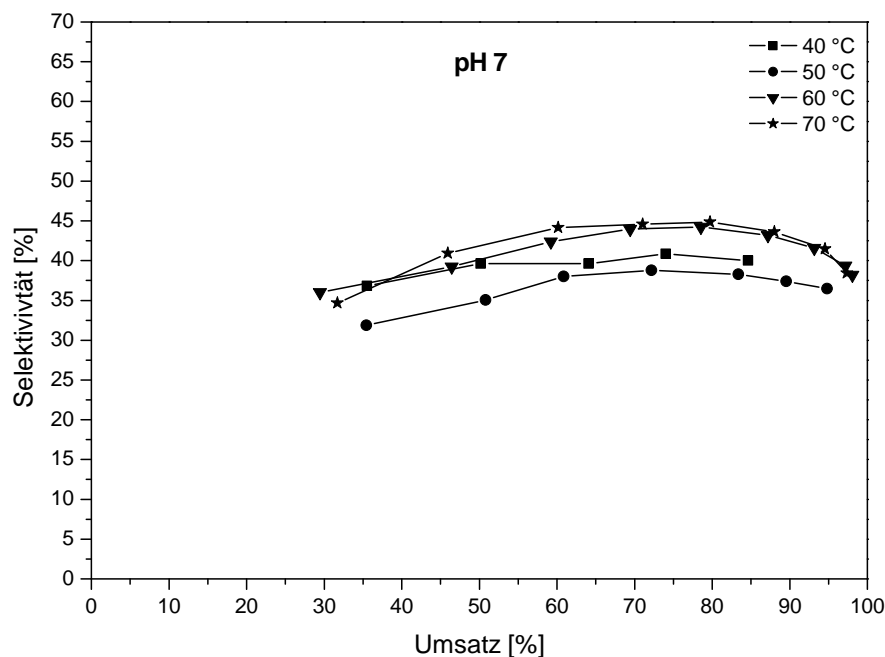


Abbildung 44. Selektivitäts-Umsatz-Diagramme, die in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur bei pH 7 erhalten werden (Katalysator: 5 % AuPt-50:50-CeO₂-NIMP 45 min 80 °C Citrat 5 min / 5 NaBH₄, Edelmetallkonzentration in der Reaktionsmischung: 0,4 g_M⁻¹·l⁻¹)

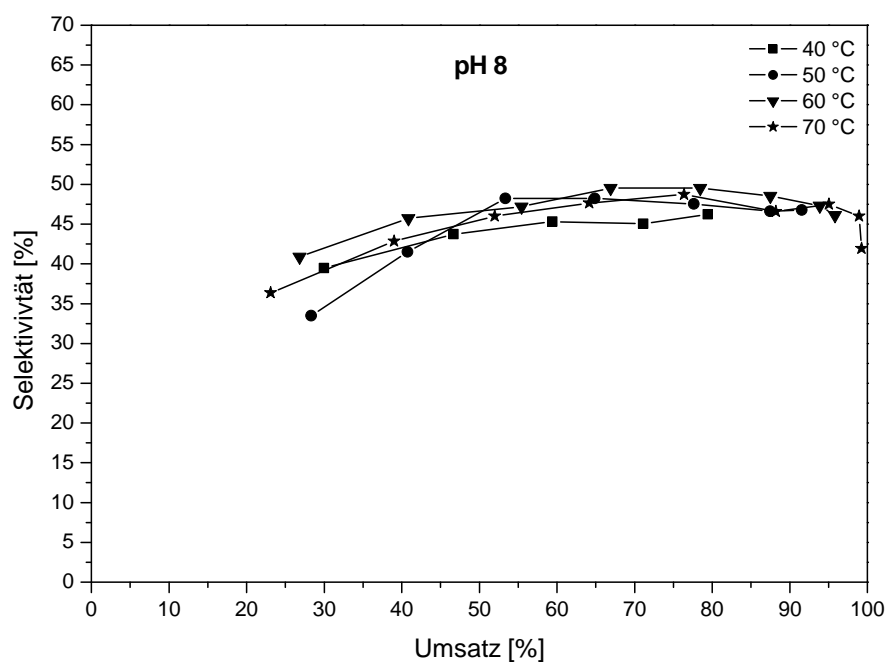


Abbildung 45. Selektivitäts-Umsatz-Diagramme, die in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur bei pH 8 erhalten werden (Katalysator: 5 % AuPt-50:50-CeO₂-NIMP 45 min 80 °C Citrat 5 min / 5 NaBH₄, Edelmetallkonzentration in der Reaktionsmischung: 0,4 g_M⁻¹·l⁻¹)

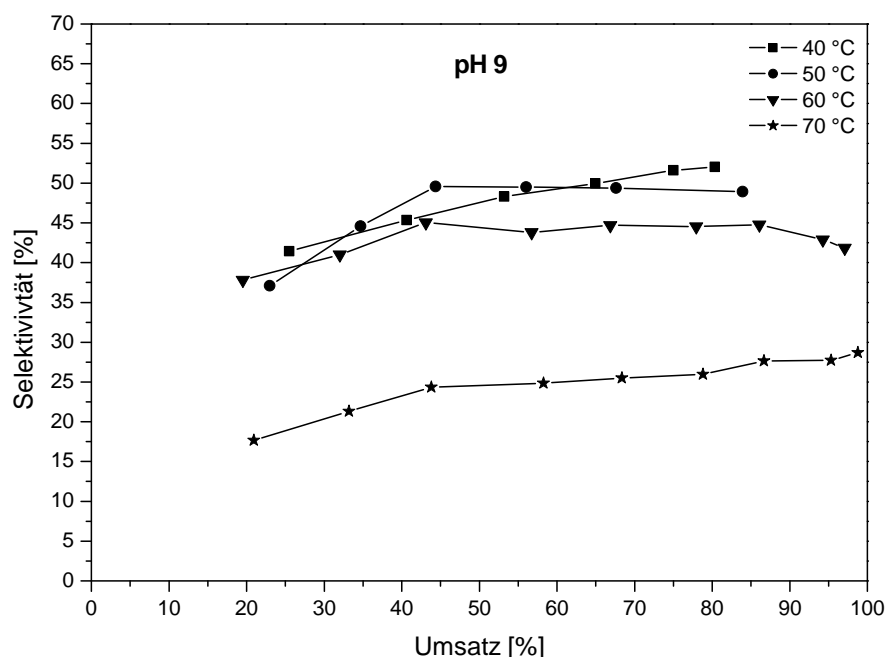


Abbildung 46. Selektivitäts-Umsatz-Diagramme, die in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur bei pH 9 erhalten werden (Katalysator: 5 % AuPt-50:50-CeO₂-NIMP 45 min 80 °C Citrat 5 min / 5 NaBH₄, Edelmetallkonzentration in der Reaktionsmischung: 0,4 g_M⁻¹·l⁻¹)

Tabelle 19. Selektivitäten bei 70 % Sorboseumsatz S₇₀, Aktivitäten zwischen 0 und 50 % Sorboseumsatz a₅₀ und Reaktionszeiten bis 90 % Sorboseumsatz t₉₀ (oder abweichende Werte bei langsameren Reaktionen), die in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur bei unterschiedlichen pH-Werten erhalten werden (verwendeter Katalysator: 5 % AuPt-50:50-CeO₂-NIMP 45 min 80 °C Citrat 5 min / 5 NaBH₄, Edelmetallkonzentration in der Reaktionsmischung: 0,4 g_M⁻¹·l⁻¹)

pH-Wert	Temperatur [°C]	Selektivität S ₇₀ [%]	Aktivität a ₅₀ [mmol _{Sorbose} ·g _M ⁻¹ ·min ⁻¹]	Zeit t ₉₀ [min]
7	40	40	1,4	394 (t ₈₅)
	50	39	2,6	282
	60	44	2,1	232
	70	45	2,2	202
8	40	45	1,2	394 (t ₇₉)
	50	48	1,7	362
	60	50	1,8	282
	70	48	2,0	175
	40	51	1,3	394 (t ₈₀)
	50	49	1,1	408 (t ₈₄)
	60	45	1,6	215
	70	26	2,2	136

Die Abhängigkeit der Selektivität der Bildung von 2-Keto-L-gulonsäure aus L-Sorbose von der Reaktionstemperatur zeigt ein unterschiedliches Verhalten je nach pH-Wert der Reaktionslösung. Bei pH 7 ist die Selektivität, die bei 40 und 50 °C erreicht wird (etwa 40 %), etwas kleiner als bei 60 und 70 °C (ca. 45 %).

Bei pH 8 sind die Selektivitäten insgesamt etwas höher. Dabei ist die Selektivität bei 40 °C (ca. 45 %) niedriger im Vergleich zu den drei höheren Temperaturen 50 - 70 °C (ca. 50 %).

Bei einem pH-Wert von 9 kehrt sich die Situation um: Wird die Reaktion bei niedrigeren Temperaturen (40 und 50 °C) durchgeführt, betragen die entsprechenden Selektivitäten um die 50 %, also mehr als bei 60 °C (ca. 45 %) und viel mehr als bei 70 °C (nur 25 %). Die Kombination einer höheren Reaktionstemperatur (70 °C) und eines nicht einmal stark alkalischen pH-Wertes (9) hat also einen ausgeprägten negativen Einfluss auf die Selektivität.

Die Reaktionszeit bis 90 % Sorboseumsatz t_{90} zeigt hingegen gleiche Tendenzen bei allen pH-Werten: Sie nimmt in allen Fällen mit steigender Temperatur ab. Die Aktivitäten a_{50} nehmen mit steigenden Temperaturen zu, allerdings ist die Zunahme relativ klein.

Da die Sauerstofflöslichkeit in Wasser bei höheren Temperaturen schlechter wird, könnte eine zunehmende O_2 -Transportlimitierung der Reaktion zu diesem Verhalten beitragen. Außerdem wäre es denkbar, dass die Katalysatoroberfläche bei höheren Temperaturen stärker durch Reaktionsnebenprodukte inhibiert bzw. vergiftet wird, deren Entstehung durch schärfere pH- und Temperaturbedingungen begünstigt wird. Dadurch würde die Beschleunigung der Reaktion bei einer höheren Temperatur teilweise aufgehoben werden.

Insgesamt ist bei der Wahl der Reaktionstemperatur der katalytischen Oxidation von L-Sorbose zu beachten, dass der pH-Wert an die gewählte Temperatur angepasst sein muss. Ist beispielsweise die Temperatur etwas höher, darf der pH-Wert auf keinen Fall zu stark alkalisch sein, denn so eine Kombination kann leicht zu niedrigen Selektivitäten (dazu ohne den Vorteil einer schnelleren Geschwindigkeit) führen. Vor allem Reaktionsdurchführung bei pH 8 und einer höheren Temperatur als bisher (> 50 °C) könnte wegen der kürzeren Reaktionszeiten bei gleicher Selektivität interessant sein.

5.5.3.2. Variation der Temperatur bei pH 7, 8 und 9 und einer Edelmetallkonzentration von $0,1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$

In Abbildungen 47 bis 49 sind die Selektivitäts-Umsatz-Diagramme von drei Versuchsreihen (pH 7, 8 und 9) gezeigt, die analog zu den Versuchen des vorherigen Kapitels, aber bei einer niedrigeren Katalysatorkonzentration ($0,1 \text{ g}_M^{-1} \cdot \text{l}^{-1}$) und ab 50 °C als niedrigste Temperatur durchgeführt wurden. Die entsprechenden Ergebnisse der Selektivität und der Aktivität sind in Tabelle 20 weiter unten zu finden.

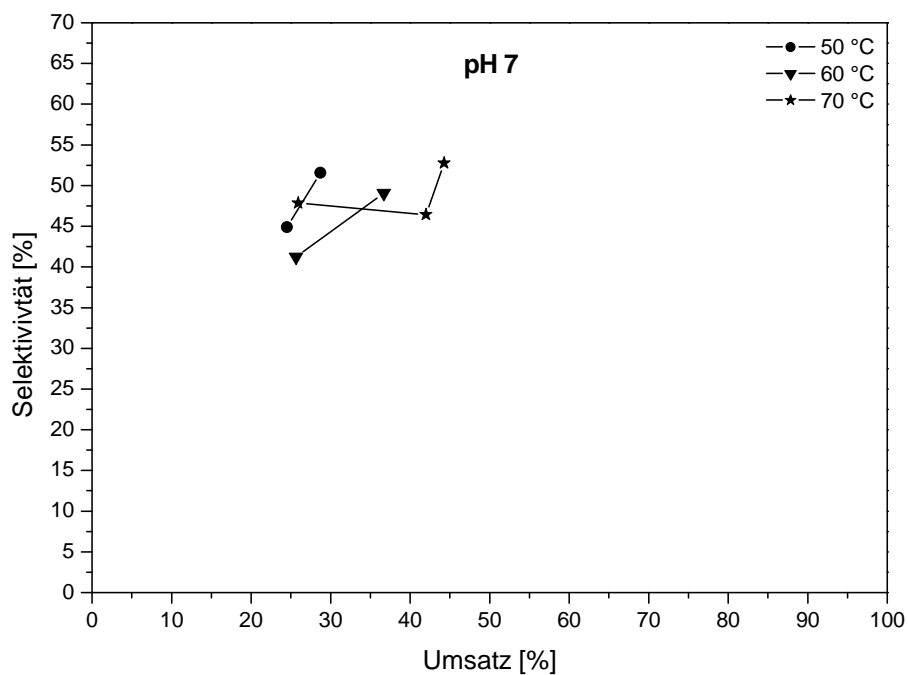


Abbildung 47. Selektivitäts-Umsatz-Diagramme, die in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur bei pH 7 erhalten werden (Katalysator: 5 % AuPt-50:50-CeO₂-NIMP 45 min 80 °C Citrat 5 min / 5 NaBH₄, Edelmetallkonzentration in der Reaktionsmischung: 0,1 g_M⁻¹·l⁻¹)

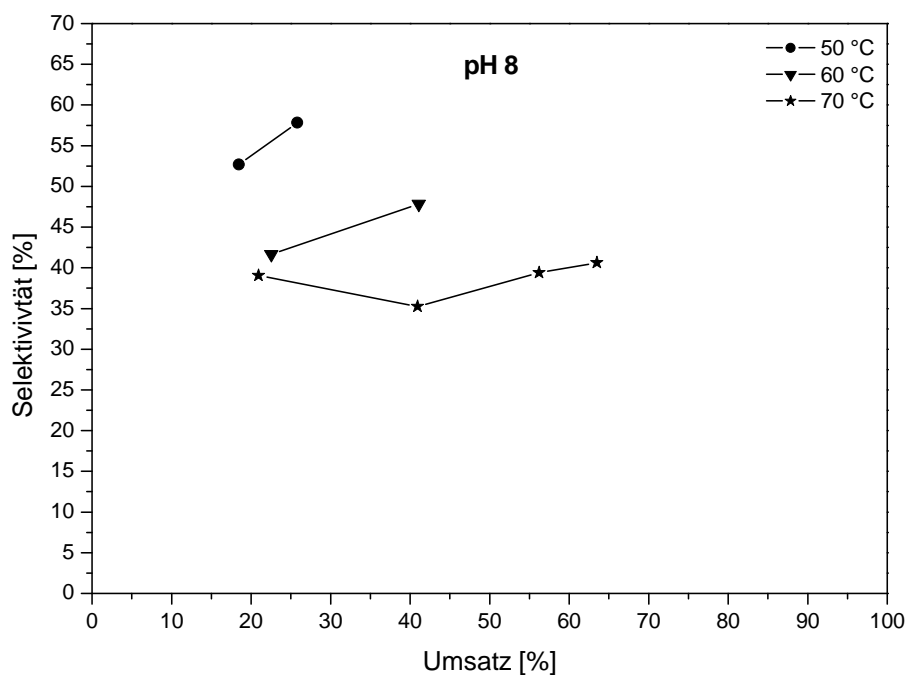


Abbildung 48. Selektivitäts-Umsatz-Diagramme, die in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur bei pH 8 erhalten werden (Katalysator: 5 % AuPt-50:50-CeO₂-NIMP 45 min 80 °C Citrat 5 min / 5 NaBH₄, Edelmetallkonzentration in der Reaktionsmischung: 0,1 g_M⁻¹·l⁻¹)

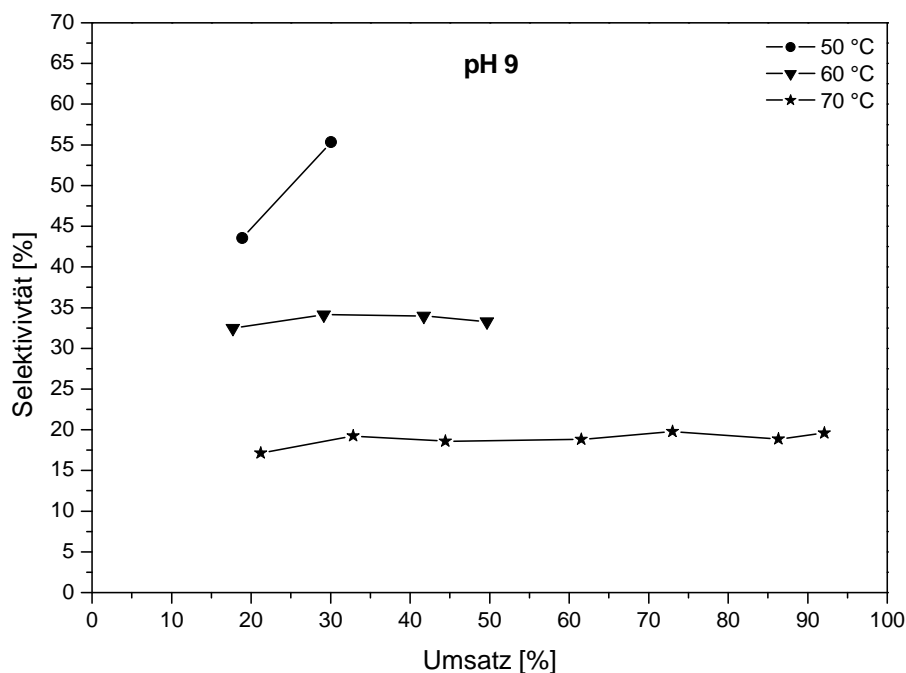


Abbildung 49. Selektivitäts-Umsatz-Diagramme, die in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur bei pH 9 erhalten werden (Katalysator: 5 % AuPt-50:50-CeO₂-NIMP 45 min 80 °C Citrat 5 min / 5 NaBH₄, Edelmetallkonzentration in der Reaktionsmischung: 0,1 g_M⁻¹·l⁻¹)

Tabelle 20. Selektivitäten S_X bei einem bestimmten Sorboseumsatz X , Aktivitäten zwischen 0 und X % Sorboseumsatz a_X und Reaktionszeiten bis X % Sorboseumsatz t_X , die in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur bei unterschiedlichen pH-Werten erhalten werden (verwendeter Katalysator: 5 % AuPt-50:50-CeO₂-NIMP 45 min 80 °C Citrat 5 min / 5 NaBH₄, Edelmetallkonzentration in der Reaktionsmischung: 0,1 g_M⁻¹·l⁻¹)

pH-Wert	Temperatur [°C]	Selektivität S_X [%]	Aktivität a_X [mmol _{Sorbose} ·g _M ⁻¹ ·min ⁻¹]	Zeit t_X [min]
7	50	52 (S_{29})	0,9 (a_{29})	327 (t_{29})
	60	49 (S_{37})	0,9 (a_{37})	394 (t_{37})
	70	53 (S_{44})	1,1 (a_{44})	393 (t_{44})
8	50	58 (S_{26})	0,7 (a_{26})	390 (t_{26})
	60	48 (S_{41})	0,9 (a_{41})	414 (t_{41})
	70	41 (S_{63})	2,0 (a_{50})	395 (t_{63})
9	50	55 (S_{30})	0,7 (a_{30})	408 (t_{30})
	60	33 (S_{50})	1,2 (a_{50})	393 (t_{50})
	70	20 (S_{70})	4,2 (a_{50})	396 (t_{92})

Die Abhängigkeit der Selektivität von der Temperatur unterscheidet sich von den Ergebnissen, die mit der höheren Katalysatorkonzentration (Kapitel 5.5.3.1) erreicht wur-

den. Fast bei allen Versuchen konnten nur Selektivitätswerte bei Umsätzen deutlich unterhalb von 70 % angegeben werden, weil die Reaktionen sehr langsam abliefen. Bei pH 7 sind die Selektivitätswerte bei allen Temperaturen sehr ähnlich. Bei pH 8 und 9 zeigen sich große Unterschiede je nach Reaktionstemperatur, wobei die Selektivitäten mit steigender Temperatur jeweils abnehmen. Auch hier wird die niedrigste Selektivität bei pH 9 und 70 °C erhalten (ca. 20 %).

Die Aktivität a_{50} steigt mit zunehmender Temperatur bei allen pH-Werten, und die Umsätze nach einer Reaktionszeit von etwa 400 Minuten nehmen entsprechend zu. Allerdings sind die Aktivitätswerte meistens niedriger als unter Verwendung einer höheren Katalysatormenge unter gleichen Bedingungen mit Ausnahme von 70 °C und pH 9. Dies könnte Folge einer stärkeren Katalysatordeaktivierung bei einer niedrigeren Katalysatorkonzentration sein.

5.5.3.3. Zusammenfassung

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Verwendung einer niedrigeren Katalysatorkonzentration keine Vorteile gegenüber einer höheren Konzentration zu haben scheint, die unter Standardreaktionsbedingungen eingesetzt wird. Außerdem erscheint die Kombination einer Reaktionstemperatur von 50 °C und eines pH-Werts von 8 (ebenfalls als Standardbedingungen in dieser Arbeit eingesetzt) nach wie vor als eine gute Wahl. Deshalb werden diese Reaktionsbedingungen auch bei weiteren Untersuchungen verwendet. Darüber hinaus sind auch höhere Temperaturen in Verbindung mit einem milden pH-Wert interessant, zum Beispiel die Kombination pH 8 / 60 °C, um gute Produktausbeuten schneller erreichen zu können.

5.5.4. Variation der Konzentration von L-Sorbose und des Mengenverhältnisses zwischen Sorbose und Katalysator

In früheren Veröffentlichungen bezüglich der selektiven katalytischen Direktoxidation von L-Sorbose wurde bereits darauf hingewiesen, dass es für diese Reaktion ein optimales Sorbose-Katalysator-Mengenverhältnis gibt. In dieser Arbeit wird deshalb untersucht, ob es auch für die verwendeten Gold-Platin-Bimetallkatalysatoren ein bestmögliches Substrat-Katalysator-Verhältnis gibt, das die besten Produktausbeuten ermöglicht. Dafür wird die Sorboseanfangskonzentration bei gleich bleibender Katalysatorkonzentration unter Standardreaktionsbedingungen in einem weiten Bereich variiert und die Auswirkungen auf die Selektivität der Bildung von 2-Keto-L-Gulonsäure und auf die Geschwindigkeit der Umsetzung von Sorbose werden beobachtet. In einigen Fällen wird umgekehrt die Katalysatorkonzentration verändert, wobei die Anfangskonzentration von L-Sorbose gleich bleibt. Diese Untersuchungen werden an insgesamt drei verschiedenen Katalysatoren durchgeführt: 1 % AuPt-50:50-Al₂O₃-NIMP, 5 % AuPt-50:50-Al₂O₃-NIMP 45 min 80 °C und 5 % AuPt-50:50-CeO₂-NIMP 45 min 80 °C Citrat 5 min / 5 NaBH₄. In den nächsten Kapiteln werden die Ergebnisse dieser Versuche vorgestellt.

5.5.4.1. Variation der Anfangskonzentration von L-Sorbose, Katalysator 1 % AuPt-50:50-Al₂O₃-NIMP

Der Katalysator 1 % AuPt-50:50-Al₂O₃-NIMP wird in der Oxidation von L-Sorbose unter Variation der Sorboseanfangskonzentration zwischen 50 und 400 mmol·l⁻¹ und Beibehaltung der übrigen Standardreaktionsbedingungen eingesetzt. Die Abhängigkeit der Selektivität und der Aktivität von der verwendeten Anfangskonzentration ist als Diagramm in Abbildung 50 dargestellt.

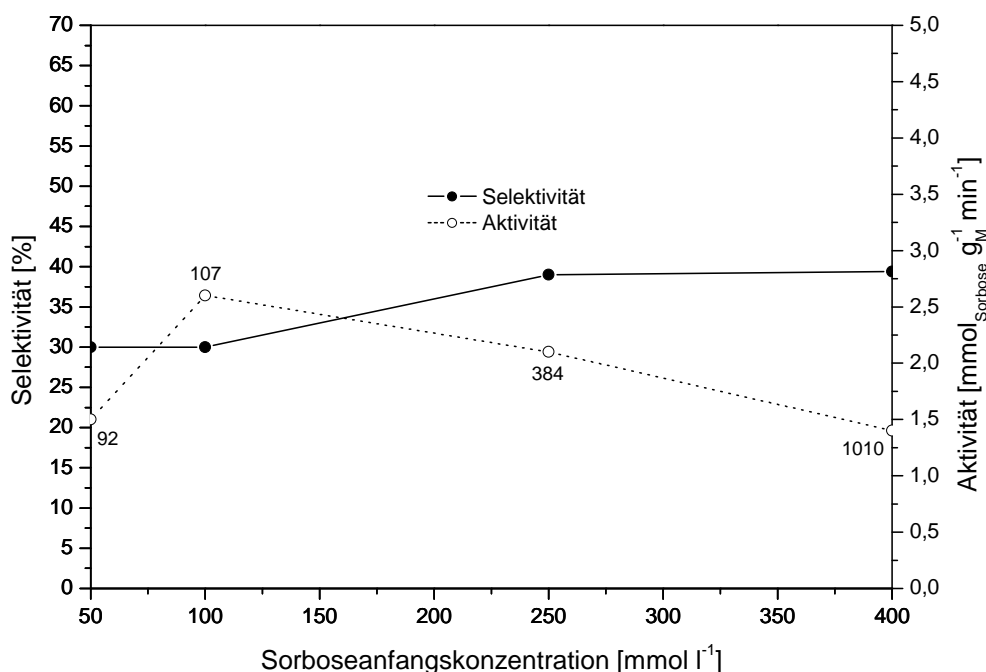


Abbildung 50. Selektivitäten S_{70} bei 70 % Sorboseumsatz (linke y-Achse) und Aktivitäten zwischen 0 und 50 % Umsatz a_{50} (rechte y-Achse) des Katalysators 1 % AuPt-50:50-Al₂O₃-NIMP in Abhängigkeit von der Sorboseanfangskonzentration. Die Zahlen neben den Aktivitätswerten geben die entsprechenden Reaktionszeiten t_{90} bis 90 % Umsatz an.

Die Selektivitäten, die in Reaktionen mit Sorboseanfanskonzentrationen von 50 und 100 mmol·l⁻¹ erreicht werden, sind etwa gleich (ca. 30 %). Beim Übergang von 100 zu 250 mmol·l⁻¹ kommt es zu einem Zuwachs an Selektivität um 10 %. Eine weitere Erhöhung der Sorboseanfangskonzentration auf 400 mmol·l⁻¹ führt zu keiner Veränderung, so dass sowohl bei 250 als auch bei 400 mmol·l⁻¹ etwa gleiche Selektivitäten von ca. 40 % erreicht werden.

Die Aktivität a_{50} nimmt zuerst mit steigender Sorboseanfangskonzentration zu und erreicht bei 100 mmol·l⁻¹ ihr Maximum. Eine weitere Erhöhung der Anfangskonzentration führt zu einem kontinuierlichen Abfall der Aktivität. Der Verlauf der Reaktionszeiten bis 90 % Sorboseumsatz entspricht annähernd dem Verhalten der a_{50} -Werte, das bedeutet, die Zeiten nehmen bei hohen Sorboseanfangskonzentrationen überproportional zu. Unter Einsatz von hohen Sorboseanfangskonzentrationen benötigt der Katalysator deutlich mehr Zeit im Vergleich zu niedrigeren Anfangskonzentrationen, um die gleiche Stoffmenge der L-Sorbose umzusetzen.

Bei einer Anfangskonzentration der L-Sorbose von $400 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ wird beispielsweise nach 90 % Umsatz umgerechnet das 2,5fache der Zeit zum Umsetzen der gleichen Menge Sorbose verglichen mit den Standardbedingungen ($100 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ als Startkonzentration) benötigt.

Eine mögliche Erklärung für dieses Selektivitäts- und Aktivitätsverhalten könnte eine erhöhte Menge von Nebenprodukten bei höheren Sorboseanfangskonzentrationen relativ zur gleich bleibenden Katalysatormenge sein, die zu einer stärkeren Katalysatordeaktivierung führen könnte. Vermutlich werden dabei die aktivsten katalytischen Zentren bevorzugt deaktiviert, so dass Sorbose nur noch an weniger aktiven aber selektiveren Stellen auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert und umgesetzt werden kann. Möglich wäre aber auch, dass die Reaktionsprodukte Ablagerungen bilden, die die Edelmetalloberfläche teilweise abdecken und dadurch selektivere Struktureinheiten schaffen.

Der Anstieg der Aktivität zwischen 50 und $100 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass bei zu niedrigen Sorbosekonzentrationen noch freie aktive Zentren am Katalysator vorliegen. Bei höheren Konzentrationen (ab $100 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$) steht mehr L-Sorbose zur Verfügung und der Katalysator kann vermutlich effektiver ausgenutzt werden, d.h. alle aktiven Stellen werden besetzt und beteiligen sich an der Reaktion, so dass eine schnellere Umsetzung erreicht wird.

Für die Abnahme der Anfangsaktivitäten a_{50} bei noch höheren Sorboseanfangskonzentrationen könnte neben einer schnelleren Deaktivierung des Katalysators durch Reaktionsprodukte eine Limitierung der Reaktion durch den Sauerstofftransport sein: Bei einer Erhöhung der Sorbosekonzentration nimmt auch der Bedarf an Oxidationsmittel (O_2) zu, aber die Löslichkeit von Sauerstoff verringert sich mit wachsender Salinität der Lösung, also mit zunehmender Sorboseanfangskonzentration.

Insgesamt zeigen diese ersten Ergebnisse, dass sich die Höhe der Sorboseanfangskonzentration sowohl auf die Selektivität als auch auf die Aktivität der Katalysatoren auswirken kann und deshalb wird ihr Einfluss etwas eingehender untersucht.

5.5.4.2. Variation des Mengenverhältnisses zwischen L-Sorbose und Katalysator 5 % AuPt-50:50- Al_2O_3 -NIMP 45 min 80°C

Anhand des Katalysators 5 % AuPt-50:50- Al_2O_3 -NIMP 45 min 80°C werden Versuche analog zu den Experimenten des vorhergehenden Kapitels durchgeführt. Zusätzlich wird bei gleicher Sorboseangangs-konzentration die Konzentration des Katalysators so variiert, dass dadurch die gleichen Mengenverhältnisse zwischen L-Sorbose und Katalysator entstehen wie durch die Variation der Sorbosekonzentration bei gleich bleibender Katalysatorkonzentration. Durch den Vergleich der beiden Reihen soll festgestellt werden, ob nur das Sorbose-Katalysator-Verhältnis für ein bestimmtes katalytisches Verhalten entscheidend ist oder ob die absoluten Konzentrationen ebenfalls von Bedeutung sind.

Die Selektivitäts-Umsatz-Diagramme der genannten Experimente sind in Abbildung 51 gezeigt. Dabei zeigt das linke Diagramm alle Versuche mit gleicher Sorboseanfangskonzentration ($100 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$) aber unterschiedlichen Katalysatorkonzentrationen.

Bei dem rechten Diagramm ist hingegen die Katalysatorkonzentration gleich, und die Sorboseanfangskonzentration wird verändert ($100 - 400 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$). Für das gleiche Mengenverhältnis zwischen L-Sorbose und Katalysator werden dabei in beiden Fällen die gleichen Symbole benutzt. Zusätzlich sind in dem rechten Diagramm zwei Versuche mit einer deutlich höheren Sorboseanfangskonzentration von jeweils $1000 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ und zwei Katalysatorkonzentrationen (8 und $16 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$) gezeigt. In Tabelle 21 finden sich zudem die Daten zur Aktivität.

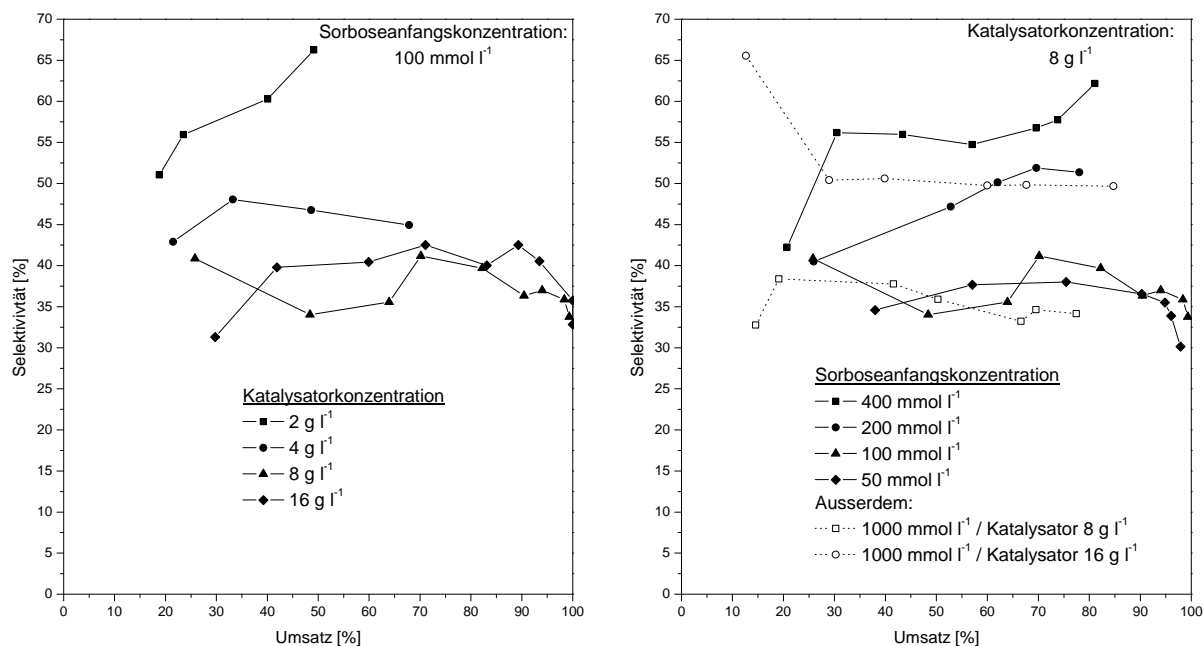


Abbildung 51. Selektivitäts-Umsatz-Diagramme, die in Abhängigkeit von dem Konzentrationsverhältnis zwischen L-Sorbose und Katalysator erhalten werden (Katalysator: 5 % AuPt-50:50- Al_2O_3 -NIMP 45 min 80°C). Im linken Diagramm wird bei allen Versuchen die gleiche Sorboseanfangskonzentration von $100 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ bei einer variierenden Katalysatorkonzentration verwendet. Im Diagramm rechts beträgt die Katalysatorkonzentration $8 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ (Edelmetallkonzentration in der Reaktionsmischung: $0,4 \text{ g}_\text{M}\cdot\text{l}^{-1}$) und die Sorbosekonzentration wird verändert; Darüber hinaus sind zwei zusätzliche Versuche mit einer Sorboseanfangskonzentration von $1000 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ gezeigt.

Tabelle 21. Aktivitäten zwischen 0 und 50 % Sotrboseumsatz a_{50} und Reaktionszeiten bis X % Sorboseumsatz t_x (X ist in Klammern angegeben), die in Abhängigkeit von der eingesetzten Konzentration des Katalysators 5 % AuPt-50:50- Al_2O_3 -NIMP 45 min 80°C und Sorboseanfangskonzentration erreicht werden

Katalysatorkonzentration [$\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]	Sorboseanfangskonzentration [$\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$]	Aktivität a_{50} [$\text{mmol}_{\text{Sorbose}}\cdot\text{g}_\text{M}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$]	Zeit t_x [min]
2	100	0,2	2853 (49 %)
4	100	1,2	415 (70 %)
8	100	4,9	124 (90 %)
16	100	2,0	71 (90 %)

Fortsetzung Tabelle 21

Katalysatorkonzentration [$\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]	Sorboseanfangskonzentration [$\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$]	Aktivität a_{50} [$\text{mmol}_{\text{Sorbose}}\cdot\text{g}_{\text{M}}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$]	Zeit t_x [min]
8	400	0,9	1379 (70 %)
8	200	1,8	299 (70 %)
8	100	4,9	124 (90 %)
8	50	4,2	42 (90 %)

Das Verhalten der Selektivität in Abhängigkeit vom Mengenverhältnis zwischen L-Sorbose und Katalysator ist in beiden Fällen ähnlich, d.h. die Selektivität erreicht ähnliche Werte bei gleichen Mengenverhältnissen (bei fester Sorbose- und variierender Katalysatorkonzentration und im umgekehrten Fall). Die höchsten Selektivitäten von mehr als 60 % werden bei dem höchsten Verhältnis zwischen der Sorboseanfangskonzentration und der Katalysatorkonzentration und die niedrigsten Selektivitäten (35 - 40 %) bei dem niedrigsten Verhältnis der beiden Konzentrationen erreicht.

Was die Reaktionsgeschwindigkeit betrifft, führt eine Senkung des Sorbose : Katalysator-Verhältnisses zu einem Anstieg der Anfangsaktivität a_{50} (mit Ausnahme des niedrigsten Mengenverhältnisses) und einer überproportionalen Verkürzung der Reaktionszeit zum Erreichen eines hohen Sorboseumsatzes.

Auf dem Hintergrund dieser Erkenntnisse ist das Ergebnis eines zusätzlichen Experiments mit einer Sorboseanfangskonzentration von $1000 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ und einer Katalysatorkonzentrationen von $16 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ nicht überraschend: Das Sorbose : Katalysator-Verhältnis ist hier ähnlich wie bei der Reaktion mit 400 mmol Sorbose und 8 g Katalysator pro Liter, und die Resultate der beiden katalytischen Reaktionen sind ebenfalls ähnlich. Die Selektivität bleibt dabei auch bei hohen Umsätzen stabil bei Werten knapp über 50 %. Die Verwendung dieser hohen Sorbosekonzentration bei einer Katalysatorkonzentration von nur $8 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ führt dagegen zu einer auffallend niedrigen Selektivität von 35 - 40 %.

Insgesamt kann aus den Ergebnissen der hier vorgestellten Experimente der Schluss gezogen werden, dass ein hohes Verhältnis zwischen Sorboseanfangskonzentration und Katalysatorkonzentration für eine gesteigerte Selektivität der Bildung von 2-Keto-L-gulonsäure allgemein förderlich ist. Es darf aber offenbar einen bestimmten Grenzwert nicht überschreiten, denn dann kommt es zu einem gegenteiligen Effekt und Selektivität nimmt wieder ab. Allerdings ist der allgemein beobachtete Selektivitätsanstieg von einem Abfall der Aktivität begleitet, so dass lange Reaktionszeiten erforderlich sind, um hohe Umsätze bei einem hohen Sorbose : Katalysator-Verhältnis zu erreichen.

5.5.4.3. Einsatz von hohen Sorboseanfangskonzentrationen unter Verwendung des Katalysators 5 % AuPt-50:50-CeO₂-NIMP 45 min 80 °C Citrat 5 min / 5 NaBH₄

Die zuletzt vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass relativ hohe und auch bei fortgeschrittenen Sorboseumsätzen stabile Selektivitätswerte unter Verwendung eines 5 % AuPt-50:50-Al₂O₃-NIMP 45 min 80 °C-Katalysators erreicht werden konnten, wenn eine hohe Sorboseanfangskonzentration von 1000 mmol·l⁻¹ bei einer Katalysatorkonzentration von 16 g·l⁻¹ verwendet wurde. Da der Einsatz von hohen Substratkonzentrationen anstatt von verdünnten Lösungen in technischer Hinsicht vorteilhaft ist, werden einige Experimente zur katalytischen Oxidation von hoch konzentrierten Lösungen von L-Sorbose an einem optimierten Katalysator (5 % AuPt-50:50-CeO₂-NIMP 45 min 80 °C Citrat 5 min / 5 NaBH₄) durchgeführt. Dabei werden solche Parameter wie Reaktionstemperatur, Katalysator- und O₂-Konzentration variiert. Die Ergebnisse der Versuche hinsichtlich der erreichten Selektivität und der Aktivität sind in Abbildung 52 dargestellt. Unter der X-Achse sind dabei für jeden Versuch die Katalysator- (erste Zeile) und die Sorboseanfangskonzentration (zweite Zeile) sowie zusätzlich diejenigen Reaktionsbedingungen genannt, die von den Standardbedingungen abweichen. Zum Vergleich sind auch die Ergebnisse eines Versuches unter Standardreaktionsbedingungen aufgetragen (Experiment Nummer 1).

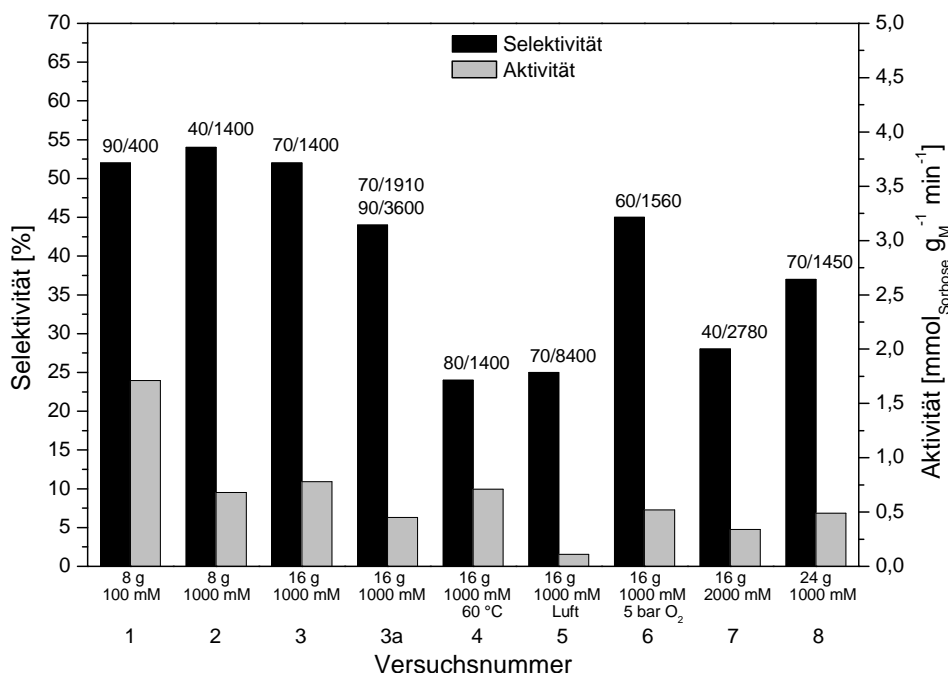


Abbildung 52. Selektivitäten S_{70} bei 70 % Sorboseumsatz (linke y-Achse) und Aktivitäten zwischen 0 und 50 % Umsatz a_{50} (rechte y-Achse) des Katalysators 5 % AuPt-50:50-Al₂O₃-NIMP 45 min 80 °C Citrat 5 min / 5 NaBH₄ in Abhängigkeit von der Sorboseanfangskonzentration, Katalysatorkonzentration und evtl. anderen Reaktionsbedingungen. Die Zahlen über den Balken geben die entsprechenden Umsätze nach einer bestimmten Reaktionszeit in Minuten an, z.B. 90/400 bedeutet, dass ein Sorboseumsatz von 90 % nach 400 Minuten erreicht wurde.

Die Selektivität, die unter Verwendung einer hohen Sorboseanfangskonzentration von 1000 mmol·l⁻¹ und einer Katalysatorkonzentration von 8 oder 16 g·l⁻¹ (Versuche 2 und 3

im Diagramm) erreicht wird, zeigt die gleichen Werte wie im Standardversuch (Versuch 1). Experiment 3 wurde einmal wiederholt (3a), wobei die beim ersten Mal erreichten Selektivitätswerte nicht reproduziert werden konnten (die Ergebnisse von 3a sind deutlich schlechter). Bei einer Erhöhung des O₂-Drucks von 1 auf 5 bar (vgl. Versuche 3 bzw. 3a und 6) zeigt sich ebenfalls keine signifikante Änderung der Selektivität. Eine Temperaturerhöhung auf 60 °C (Versuch 4), Verwendung von Luft statt Sauerstoff (Versuch 5), weitere Erhöhung der Sorbose- oder der Katalysatorkonzentration (Versuche 7 und 8) führen zu einem starken Abfall der Selektivität.

Die Aktivität nimmt unter Verwendung von hohen Sorboseanfangskonzentrationen wie erwartet ab. Keine der zusätzlichen Variationen der Reaktionsbedingungen (Temperaturerhöhung, höherer O₂-Druck und Katalysatorkonzentrationen von mehr als 16 g·l⁻¹) hat einen merklichen positiven Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Insgesamt hat der Einsatz von hohen Sorboseanfangskonzentrationen unter Verwendung des Katalysators 5 % AuPt-50:50-CeO₂-NIMP 45 min 80 °C Citrat 5 min / 5 NaBH₄ keine Selektivitätsvorteile gegenüber Standardreaktionsbedingungen.

5.5.4.4. Zusammenfassung

Generell spielt das Mengenverhältnis zwischen L-Sorbose und Katalysator eine große Rolle für die Selektivität der Bildung von 2-Keto-L-gulonsäure und die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Selektivität nimmt mit steigendem Sorbose : Katalysator-Verhältnis innerhalb eines bestimmten Bereichs zu, die spezifische Aktivität des Katalysators nimmt in der gleichen Richtung ab. Der positive Effekt eines hohen Verhältnisses zwischen der Sorboseanfangskonzentration und der Katalysatorkonzentration auf die Selektivität der Bildung von 2-Keto-L-gulonsäure scheint aber begrenzt zu sein: Mit keinem der in diesem Abschnitt eingesetzten Katalysatoren konnten Selektivitäten von mehr als 55 % erreicht werden.

5.5.5. Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel

Die Verwendung von Wasserstoffperoxid in der katalytischen Selektivoxidation von Kohlenhydraten ist noch relativ neu und beschränkte sich bisher vor allem auf die Oxidation von D-Glucose sowie anderen Aldosen zu den entsprechenden Aldonsäuren. In der Oxidation von D-Glucose zu D-Gluconsäure an Goldkatalysatoren konnten mit Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel extrem hohe Aktivitäten im Vergleich zu Sauerstoff unter Atmosphärendruck erreicht werden. Als eigentliches Oxidationsmittel diente dabei vermutlich nicht Wasserstoffperoxid selbst, sondern der daraus am Katalysator freigesetzte Sauerstoff oder andere intermediär gebildete sauerstoffhaltige Spezies ^[166]. In dieser Arbeit wird die Verwendung von Wasserstoffperoxid als mögliche Alternative zu Sauerstoff in der selektiven Direktoxidation von L-Sorbose zu 2-Keto-L-gulonsäure an Gold-Platin-Bimetallkatalysatoren untersucht. Dafür werden einige Versuchsreihen mit Sauerstoff als Oxidationsmittel, die bereits in früheren Kapiteln vorgestellt wurden, unter Einsatz von H₂O₂ wiederholt. Dabei handelt es sich um folgende Untersuchungen:

- Variation des Au:Pt-Verhältnisses der Katalysatoren 1 % AuPt-Al₂O₃-NIMP und IW (vgl. Kapitel 5.3.1.1 und 5.3.1.2)
- Variation des pH-Wertes der Reaktionslösung unter Verwendung des Katalysators 1 % AuPt-50:50-Al₂O₃-NIMP (vgl. Kapitel 5.5.2)
- Variation der Sorboseanfangskonzentration anhand des gleichen Katalysators 1 % AuPt-50:50-Al₂O₃-NIMP (vgl. Kapitel 5.5.4.1)

Zusätzlich wird der Einfluss der Geschwindigkeit der kontinuierlichen Zugabe von Wasserstoffperoxid zu der Reaktionsmischung auf die katalytische Reaktion mit dem Katalysator 1 % AuPt-50:50-Al₂O₃-NIMP untersucht.

Die Ergebnisse der experimentellen Reihen (H₂O₂ vs. O₂) werden anschließend untereinander verglichen.

5.5.5.1. Variation des Au:Pt-Verhältnisses der Katalysatoren 1 % AuPt-Al₂O₃-NIMP und IW unter Verwendung von H₂O₂ als Oxidationsmittel

Die Katalysatoren 1 % AuPt-Al₂O₃-NIMP und IW (hergestellt nach Methode der Nassimprägnierung oder nach *Incipient Wetness*) mit unterschiedlichen Au:Pt-Massenverhältnissen werden in der Oxidation von L-Sorbose unter Verwendung von Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel und unter Beibehaltung der übrigen Standardreaktionsbedingungen eingesetzt. Die entsprechenden experimentellen Reihen, in denen Sauerstoff zur Oxidation verwendet wird, sind in den Kapiteln 5.3.1.1 und 5.3.1.2 zu finden. Die Ergebnisse der katalytischen Tests sind in Tabelle 22 zusammengefasst.

Tabelle 22. Selektivitäten bei 70 % Sorboseumsatz S_{70} , Aktivitäten zwischen 0 und 50 % Sorboseumsatz a_{50} und Reaktionszeiten bis 90 % Sorboseumsatz t_{90} der Katalysatoren 1 % AuPt-50:50-Al₂O₃-NIMP und IW in der Oxidation von L-Sorbose unter Verwendung von H₂O₂ als Oxidationsmittel (abweichende Werte der langsameren Katalysatoren sind gekennzeichnet).

Au:Pt-Verhältnis	Präparationsmethode	Selektivität S_{70} [%]	Aktivität a_{50} [mmol_{Sorbose}·g_M⁻¹·min⁻¹]	Zeit t_{90} [min]
100:0	NIMP	11	0,7	928
80:20	NIMP	24	1,5	176
50:50	NIMP	27	1,6	171
20:80	NIMP	28	1,1	320
10:90	NIMP	27	1,0	328
0:100	NIMP	22	1,2	264

Fortsetzung Tabelle 22

Au:Pt-Verhältnis	Präparationsmethode	Selektivität S_{70} [%]	Aktivität a_{50} [mmol_{Sorbose}·g_M⁻¹·min⁻¹]	Zeit t_{90} [min]
100:0	IW	14 (S_{20})	0,2 (a_{20})	>1440
90:10	IW	14	1,1	327
80:20	IW	10 (S_{65})	1,1	ca. 200 (148 (t_{65}))
50:50	IW	22 (S_{61})	1,6	ca. 170 (123 (t_{61}))
20:80	IW	24	1,0	335
10:90	IW	20	0,8	350
0:100	IW	25 (S_{20})	0,04 (a_{20})	>1440

Insgesamt sind die meisten NIMP-Katalysatoren selektiver als die entsprechenden IW-Katalysatoren. Insbesondere bei den NIMP-Katalysatoren nimmt die Selektivität bei Erhöhung des Pt-Anteils zuerst stark zu, bleibt aber ab einem Au:Pt-Verhältnis von 80:20 nahezu konstant (24 - 28 %).

Mit Sauerstoff als Oxidationsmittel waren die Selektivitäten der NIMP-Katalysatoren ebenfalls etwas höher im Vergleich zu IW (ca. 5 - 10 % Differenz). Anders als unter Verwendung von Wasserstoffperoxid nahmen die Selektivitäten kontinuierlich mit steigendem Platinanteil der Katalysatoren zu, auch wenn der Anstieg beim Übergang von reinem Gold zu Gold-Platin-Katalysatoren ebenfalls besonders groß war. Unter Verwendung von O₂ wurden mit AuPt-50:50-Katalysatoren 30 % (NIMP) bzw. 25 % (IW) Selektivität erreicht, mit H₂O₂ sind die entsprechenden Selektivitätswerte etwas niedriger und betragen 27 % (NIMP) bzw. 22 % (IW).

Die höchsten katalytischen Aktivitäten zwischen 0 und 50 % Sorboseumsatz a_{50} (maximal 1,6 mmol_{Sorbose}·g_M⁻¹·min⁻¹) und entsprechend die kürzesten Reaktionszeiten bis 90 % Umsatz werden sowohl bei den NIMP- als auch bei den IW-Katalysatoren bei einem Au:Pt-Verhältnis von 50:50 erreicht.

Unter Verwendung von Sauerstoff als Oxidationsmittel wurde ein Maximum der Aktivität bei den NIMP-Katalysatoren ebenfalls bei einem Au:Pt-Verhältnis von 50:50 erreicht. Die erzielte Aktivität war aber mit 2,6 mmol_{Sorbose}·g_M⁻¹·min⁻¹ höher.

Ein Vergleich der Ergebnisse der hier vorgestellten Versuchsreihe mit den Resultaten der analogen Reihe mit Sauerstoff lässt also keinerlei Vorteile durch Verwendung von H₂O₂ statt O₂ erkennen, weil sowohl die Selektivitäten als auch die Aktivitäten im Fall von H₂O₂ insgesamt etwas schlechter sind. Die allgemeinen Tendenzen in der Abhängigkeit der untersuchten katalytischen Eigenschaften vom Au:Pt-Verhältnis der Katalysatoren sind aber in beiden Fällen ähnlich.

5.5.5.2. Variation des pH-Wertes während der Reaktion unter Verwendung des Katalysators 1 % AuPt-50:50-Al₂O₃-NIMP und H₂O₂ als Oxidationsmittel

Der Katalysator 1 % AuPt-50:50-Al₂O₃-NIMP wird in der Oxidation von L-Sorbose unter Verwendung von Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel bei unterschiedlichen pH-Werten eingesetzt (die entsprechenden Experimente mit Sauerstoff als Oxidationsmittel wurden im Kapitel 5.5.2 beschrieben). Die dabei erreichten Selektivitäten und Aktivitäten sind in Abbildung 53 gezeigt.

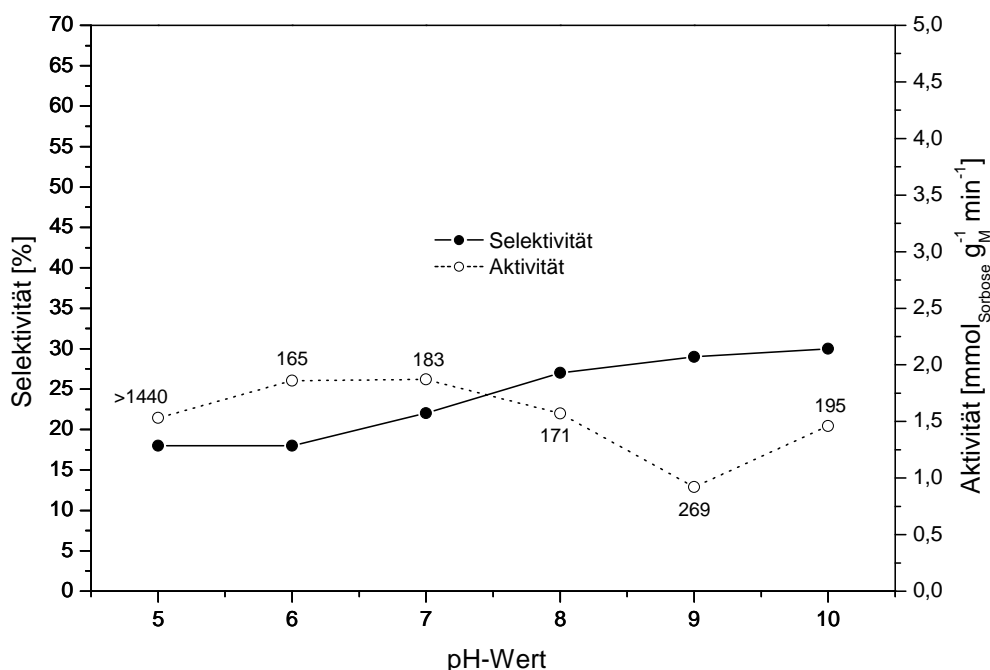


Abbildung 53. Selektivitäten S_{70} bei 70 % Sorboseumsatz (linke y-Achse) und Aktivitäten zwischen 0 und 50 % Umsatz a_{50} (rechte y-Achse) des Katalysators 1 % AuPt-50:50-Al₂O₃-NIMP in Abhängigkeit vom pH-Wert während der Reaktion unter Verwendung von H₂O₂ als Oxidationsmittel. Die Zahlen neben den Aktivitätswerten geben die entsprechenden Reaktionszeiten t_{90} bis 90 % Umsatz an.

Die Selektivität steigt mit zunehmendem pH-Wert der Reaktionslösung leicht an, ähnlich wie auch mit Sauerstoff als Oxidationsmittel. Auch der Verlauf der Aktivitätskurve zeigt eine große Ähnlichkeit zu der mit O₂ erhaltenen Kurve. Bei pH 8 wird eine optimale Kombination der Selektivität und der Aktivität erhalten, so wie dies auch im Kapitel 5.5.2 der Fall war. Die unter Verwendung von Sauerstoff erzielten Selektivitäten (30 %) und Aktivitäten (2,6 mmol_{Sorbose} · g_M⁻¹ · min⁻¹) waren aber etwas besser als die entsprechenden Ergebnisse dieses Kapitels mit H₂O₂ (27 % bzw. 1,6 mmol_{Sorbose} · g_M⁻¹ · min⁻¹).

5.5.5.3. Variation der Sorboseanfangskonzentration unter Verwendung des Katalysators 1 % AuPt-50:50-Al₂O₃-NIMP und H₂O₂ als Oxidationsmittel

Der Katalysator 1 % AuPt-50:50-Al₂O₃-NIMP wird in der Oxidation von L-Sorbose unter Verwendung von Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel bei unterschiedlichen Sorboseanfangskonzentrationen getestet, wobei die Ergebnisse der entsprechenden Versuche mit Sauerstoff als Oxidationsmittel im Kapitel 5.5.4.1 zu finden sind. Die hier erziel-

ten Ergebnisse der katalytischen Oxidation in Abhängigkeit von der eingesetzten Sorbosekonzentration sind in Abbildung 54 dargestellt.

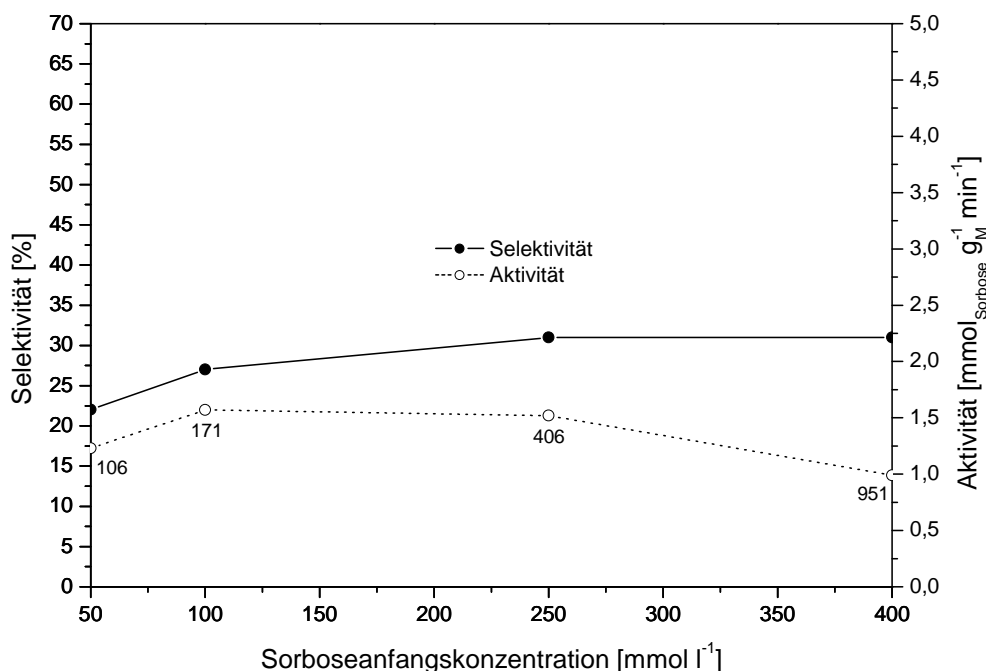


Abbildung 54. Selektivitäten S_{70} bei 70 % Sorboseumsatz (linke y-Achse) und Aktivitäten zwischen 0 und 50 % Umsatz a_{50} (rechte y-Achse) des Katalysators 1 % AuPt-50:50- Al_2O_3 -NIMP in Abhängigkeit von der Sorboseanfängskonzentration der Reaktionslösung unter Verwendung von H_2O_2 als Oxidationsmittel. Die Zahlen neben den Aktivitätswerten geben die entsprechenden Reaktionszeiten t_{90} bis 90 % Umsatz an.

Das hier gezeigte Diagramm zeigt den gleichen Selektivitätsverlauf wie bei Verwendung von Sauerstoff zur Oxidation. Allerdings werden für H_2O_2 als Oxidationsmittel höchstens etwa 30 % Selektivität bei 250 und 400 $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ erreicht (vgl. 40 % mit O_2).

Auch die Änderung der Aktivität je nach Sorboseanfängskonzentration ist ähnlich: Zuerst steigt sie an und nach einem Maximum bei einer Startkonzentration von 100 $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ nimmt sie allmählich ab.

Sowohl die Selektivitäten als auch die Aktivitäten a_{50} sind niedriger als bei Gebrauch von Sauerstoff als Oxidationsmittel.

Die Katalysatordeaktivierung bei höheren Sorboseanfängskonzentrationen ist aber weitaus weniger ausgeprägt als mit Sauerstoff. Mit O_2 benötigte der Katalysator unter Einsatz von hohen Sorboseanfängskonzentrationen unverhältnismäßig viel Zeit im Vergleich zu niedrigeren Anfangskonzentrationen, um die gleiche Stoffmenge der L-Sorbose umzusetzen. Unter Verwendung von Wasserstoffperoxid nimmt die entsprechende Reaktionszeit hingegen kaum zu. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten könnte eine reinigende Wirkung von Wasserstoffperoxid auf die Katalysatoroberfläche sein. Katalytisch aktive Zentren können durch verschiedene Reaktionsnebenprodukte im Verlauf der Oxidation von L-Sorbose in zunehmendem Maße blockiert werden, insbesondere bei hohen Sorboseanfängskonzentrationen. Wasserstoffperoxid könnte die Oberfläche des Katalysators von diesen Ablagerungen befreien, so dass mehr katalytisch aktive Zentren wieder für die Adsorption von L-Sorbose zur Verfügung stehen und die Katalysatoraktivität auch bei höheren Umsätzen aufrechterhalten wird.

5.5.5.4. Variation der Dosierate von H_2O_2 unter Verwendung des Katalysators 1 % AuPt-50:50- Al_2O_3 -NIMP

Die gesamten bisher vorgestellten Experimente mit Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel wurden mit einer konstanten Dosierate von $2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ durchgeführt. Die Auswirkung einer Erhöhung der Zugabegeschwindigkeit auf die Selektivität und Aktivität ist in Abbildung 55 gezeigt.

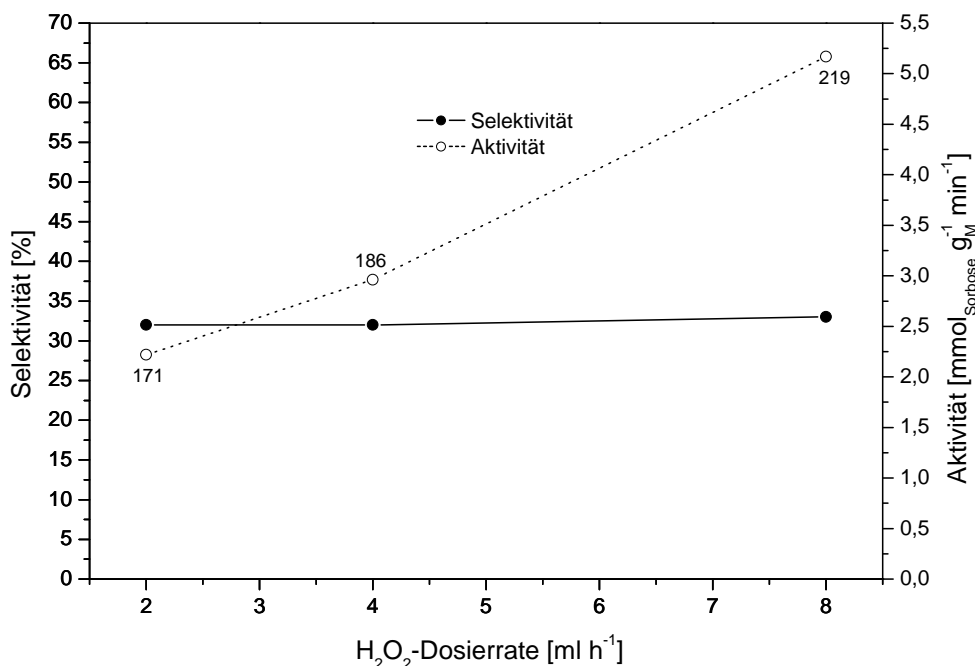


Abbildung 55. Selektivitäten S_{70} bei 70 % Sorboseumsatz (linke y-Achse) und Aktivitäten zwischen 0 und 50 % Umsatz a_{50} (rechte y-Achse) des Katalysators 1 % AuPt-50:50- Al_2O_3 -NIMP in Abhängigkeit von der Dosierate der H_2O_2 -Lösung. Die Zahlen neben den Aktivitätswerten geben die entsprechenden Reaktionszeiten t_{90} bis 90 % Umsatz an.

Die Selektivität zeigt im untersuchten Bereich keine Abhängigkeit von der Dosierate von H_2O_2 . Die Aktivität zwischen 0 und 50 % Sorboseumsatz a_{50} wird zwar durch eine Steigerung der Zugabegeschwindigkeit deutlich erhöht, aber die Zeiten bis 90 % Sorboseumsatz nehmen dabei sogar zu. Dies könnte ein Zeichen für eine stärkere Katalysatordeaktivierung durch Überoxidation bei einem höheren H_2O_2 -Angebot in der Reaktionsmischung sein. Wasserstoffperoxid zersetzt sich schnell am Katalysator unter Freisetzung von Sauerstoff^[166], was auch an sofortiger Gasentwicklung beim Eintropfen der H_2O_2 -Lösung in die Reaktionssuspension sichtbar ist. Eine erhöhte O_2 -Konzentration bei einer höheren H_2O_2 -Dosierate kann zwar vermutlich die Umsetzung von L-Sorbose beschleunigen (höhere a_{50} -Werte), aber gleichzeitig ist dadurch auch eine Zunahme der Überoxidation der katalytisch aktiven Stellen nach einer längeren Kontaktzeit zwischen Katalysator und H_2O_2 bzw. O_2 (längere t_{90} -Reaktionszeiten) möglich.

5.5.5.5. Zusammenfassung

Insgesamt konnten mit Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel keine besseren Selektivitäten und Reaktionsgeschwindigkeiten als in den entsprechenden Versuchen mit Sauerstoff erreicht werden. Meist waren die relevanten Katalysatorcharakteristika bei Verwendung von H_2O_2 sogar etwas schlechter. Nur beim Einsatz von hohen Sorboseanfangskonzentrationen zeigte sich ein deutlicher Vorteil von Wasserstoffperoxid: Durch seine Verwendung konnten die Reaktionszeiten bis zum Erreichen von 90 % Sorboseumsatz im Vergleich zu Sauerstoff als Oxidationsmittel deutlich verkürzt werden, wobei allerdings mit H_2O_2 deutlich niedrigere Selektivitäten als mit O_2 zu verzeichnen waren.

5.5.6. Variation des Sauerstoffpartialdrucks

Nachdem die Verwendung von Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel für die katalytische Direktoxidation von L-Sorbose zu 2-Keto-L-gulonsäure keine Vorteile gegenüber Sauerstoff gezeigt hat, wird nun der Gebrauch von Sauerstoff genauer betrachtet. In den bisherigen Untersuchungen wurde O_2 standardmäßig unter Atmosphärendruck mit einer konstanten Flussrate von $500 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ in die Reaktionssuspension eingeleitet. Der Sauerstoffpartialdruck kann aber einen Einfluss auf die Geschwindigkeit der katalysierten Oxidation haben. Beispielsweise konnte die Geschwindigkeit der goldkatalysierten Glucoseoxidation durch die Verwendung hoher O_2 -Drücke enorm gesteigert werden, wobei die Selektivität unverändert hoch blieb ^[217]. Andererseits ist bei Platinkatalysatoren auch ein gegenteiliger Effekt denkbar: Bei einem hohen Angebot an Sauerstoff wird eine Deaktivierung des Katalysators durch Überoxidation wahrscheinlicher (Kapitel 3.4.1.1).

In diesem Zusammenhang wurde bereits im Vorfeld ein Experiment durchgeführt, bei dem ein Gold-Platin-Bimetallkatalysator vor seinem Einsatz in der Oxidation von L-Sorbose unter Standardreaktionsbedingungen mit Sauerstoff behandelt wurde. Dafür wurde Sauerstoff mit einer konstanten Flussrate von $500 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 2 Stunden lang in eine wässrige Suspension des Katalysators 5 % AuPt-50:50- Al_2O_3 -NIMP eingeleitet. Anschließend wurde dieser Katalysator in der Oxidation von L-Sorbose eingesetzt. Ein Vergleich mit den Ergebnissen des gleichen unbehandelten Katalysators zeigte, dass der Kontakt mit Sauerstoff in Abwesenheit von L-Sorbose zu einer starken Deaktivierung geführt hatte. Durch die O_2 -Behandlung wurde die Anfangsaktivität a_{50} von 1,9 auf $0,1 \text{ mmol}_{\text{Sorbose}} \cdot \text{g}_M^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ herabgesenkt, die Reaktionszeit bis 90 % Umsatz verlängerte sich von etwa 530 Minuten auf 40 Stunden. Die Selektivität stieg dabei in einem Umsatzbereich zwischen 50 und 85 % um ca. 5 % (von etwa 45 auf 50 %) an. Dieser Vorversuch zeigte, dass Sauerstoff auch den AuPt-Bimetallkatalysator zumindest in Abwesenheit von Sorbose stark deaktivieren kann. Dabei waren wahrscheinlich die weniger selektiven katalytischen Zentren des Katalysators stärker anfällig gegenüber der Deaktivierung (in diesem Fall durch Überoxidation), wie dies bereits früher in dieser Arbeit vermutet wurde.

Andere Experimente zeigten jedoch, dass sich ein erhöhtes Angebot des Oxidationsmittels auch positiv auf die Reaktionsgeschwindigkeit auswirken kann, z.B. bei der Verwendung von H_2O_2 (Kapitel 5.5.5.4). Zudem ist es nicht auszuschließen, dass in einigen bisherigen Versuchen mit Sauerstoff möglicherweise eine Limitierung der Gesamtreaktion durch den Sauerstofftransport vorlag, zum Beispiel bei hohen Sorbosekonzentrationen oder bei höheren Temperaturen. Dabei konnte insbesondere bei höheren Anfangskonzentrationen der L-Sorbose eine gesteigerte Selektivität der Bildung von 2-Keto-L-gulonsäure beobachtet werden. Der Sauerstoffgehalt könnte sich also auch auf die Selektivität auswirken.

Zur Klärung dieser Fragen wird der Einfluss des O_2 -Partialdrucks auf die Selektivität und Aktivität unter Verwendung des Katalysators 5 % AuPt-50:50- CeO_2 -NIMP 45 min 80 °C Citrat 5 min / 5 NaBH_4 untersucht. Dabei wird der Partialdruck in einem weiten Bereich zwischen 0,1 und 8 bar variiert. Ein O_2 -Druck von 1 bar entspricht dabei den Standardreaktionsbedingungen (eine O_2 -Flussrate von $500 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ bei Atmosphärendruck in einem offenen Reaktorsystem). Alternativ wird ein Sauerstoffpartialdruck von 1 bar durch Verwendung von Luft (ca. 20 % (V/V) Sauerstoff) unter 5 bar erreicht. Partialdrücke über 1 bar werden durch die Verwendung von reinem Sauerstoff unter Druck, kleinere Werte mit Druckluft unter erhöhtem Druck oder Atmosphärendruck (bis 0,2 bar) oder einer Mischung von Luft und Stickstoff unter Atmosphärendruck (0,1 bar) erreicht. Die meisten genannten Experimente werden im Edelstahldruckreaktor (Kapitel 4.3.2) durchgeführt.

Anhand des Katalysators 5 % AuPt-50:50- CeO_2 -NIMP 45 min 80 °C Citrat 5 min / 5 NaBH_4 wird der Einfluss des O_2 -Partialdrucks auf die Selektivität und Aktivität beim Katalysatoreinsatz in der Oxidation von L-Sorbose diskutiert. Der O_2 -Partialdruck wird dabei zunächst zwischen 0,2 und 8 bar variiert und danach weiter auf 0,1 bar reduziert.

In Abbildung 56 sind die Ergebnisse der katalytischen Oxidation von L-Sorbose unter den genannten Bedingungen dargestellt. Im linken Diagramm finden sich die Resultate der Experimente mit Druckluft (unter einem Druck zwischen 1 und 5 bar, was einem Sauerstoffpartialdruck zwischen etwa 0,2 und 1 bar entspricht), und rechts sind die Ergebnisse bei Verwendung von reinem Sauerstoff (1 bis 8 bar) gezeigt.

Die Selektivität der Bildung von 2-Keto-L-gulonsäure nimmt unter Verwendung des Katalysators 5 % AuPt-50:50- CeO_2 -NIMP 45 min 80 °C Citrat 5 min / 5 NaBH_4 mit steigendem Sauerstoffpartialdruck ab. Die höchsten Selektivitäten (etwa 60 - 65 %) werden somit bei den niedrigsten hier verwendeten O_2 -Partialdrücken von 0,2 und 0,3 bar (1 und 1,5 bar Luft) erzielt. Bei dem höchsten angewendeten O_2 -Druck von 8 bar beträgt die Selektivität nur noch 40 %.

Auf die katalytische Aktivität hat der Sauerstoffpartialdruck dagegen praktisch keinen Einfluss: Die Aktivitäten a_{50} liegen allesamt nicht höher als bei $1 \text{ mmol}_{\text{Sorbose}} \cdot \text{g}_M^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ (die Aktivitätswerte für 0,3 und 0,6 bar O_2 sind dabei deutlich niedriger). Entsprechendes Verhalten lässt sich auch bei den Umsätzen nach Reaktionsabbruch feststellen, wobei meistens 65 - 75 % Sorboseumsatz nach jeweils 400 Minuten Reaktionsdauer erreicht werden.

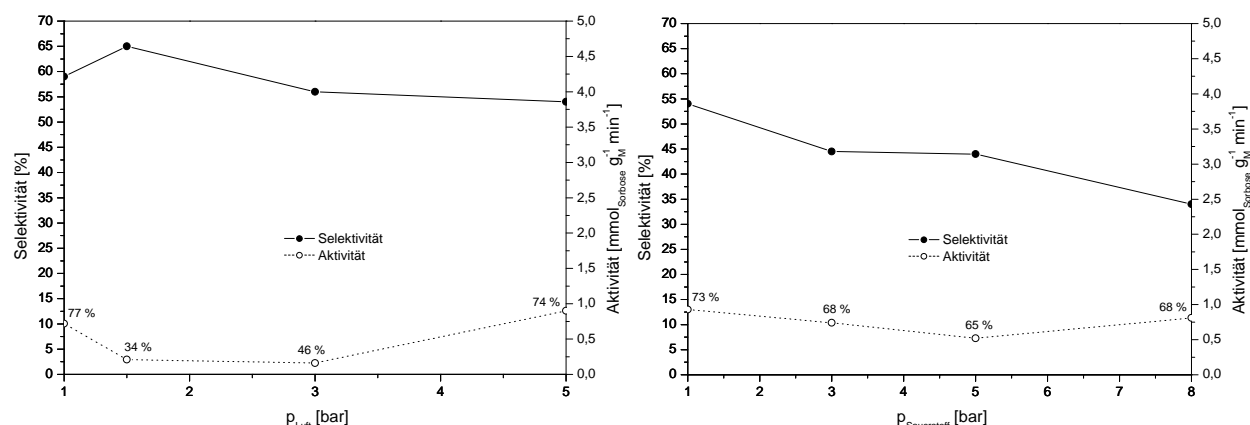


Abbildung 56. Selektivitäten S_X (linke y-Achse) bei einem im Diagramm angegebenen Umsatz X bzw. S_{70} , wenn mehr als 70 % Umsatz nach Abbruch der Reaktion nach 400 Minuten erreicht werden, und Aktivitäten zwischen 0 und 50 % Umsatz a_{50} bzw. zwischen 0 und dem maximal erreichten Umsatz von weniger als 50 % (rechte y-Achse) des Katalysators 5 % AuPt-50:50- CeO₂-NIMP 45 min 80 °C Citrat 5 min / 5 NaBH₄ in Abhängigkeit vom verwendeten Luft- oder Sauerstoffdruck. Die Zahlen neben den Aktivitätswerten geben die entsprechenden Umsätze nach 400 Minuten Reaktionszeit an. Alle gezeigten Versuche wurden im Druckreaktor durchgeführt.

Bei einem Sauerstoffpartialdruck von 1 bar sind die Ergebnisse der Selektivität und der Aktivität gleich, unabhängig davon, ob dabei Luft (5 bar) oder reiner Sauerstoff für die Oxidation verwendet wurde.

Die Ergebnisse dieses Kapitels lassen den Schluss zu, dass niedrige Konzentrationen des gelösten Sauerstoffs zu einer verbesserten Selektivität der Bildung von 2-Keto-L-gulonsäure unter Verwendung des Katalysators 5 % AuPt-50:50-CeO₂-NIMP 45 min 80 °C Citrat 5 min / 5 NaBH₄ unter den gewählten Bedingungen führen. Für die Reaktionsgeschwindigkeit scheint aber der O₂-Partialdruck unter diesen Umständen keine große Bedeutung zu haben.

Aufgrund der interessanten Selektivitätsergebnisse werden daraufhin noch weitere Untersuchungen bei besonders niedrigen O₂-Partialdrücken anhand des gleichen Katalysators (allerdings aus einer neuen Präparationscharge) durchgeführt. Zuerst wird der Katalysator in der Oxidation von L-Sorbose mit Luft und mit reinem Sauerstoff unter Atmosphärendruck bei der üblichen Gasflussrate von 500 ml·min⁻¹ jeweils bei zwei verschiedenen Temperaturen (50 und 60 °C) im Glasreaktor eingesetzt. Durch die Variation der Temperatur soll gleichzeitig überprüft werden, ob sich ein eventueller Verlust an Reaktionsgeschwindigkeit, der unter Verwendung von Luft erwartet werden kann, durch eine Temperaturerhöhung ausgleichen ließe. Die Ergebnisse sind in Tabelle 23 zusammengefasst.

Tabelle 23. Selektivitäten bei 70 % Sorboseumsatz S_{70} , Aktivitäten zwischen 0 und 50 % Sorboseumsatz a_{50} und Reaktionszeiten bis 70 und 90 % Sorboseumsatz t_{70} und t_{90} des Katalysators 5 % AuPt-50:50-CeO₂-NIMP 45 min 80 °C Citrat 5 min / 5 NaBH₄ in der Oxidation von L-Sorbose unter Verwendung von Sauerstoff und Luft bei 50 und 60 °C (abweichende Werte für eine langsamere Reaktion sind gekennzeichnet).

Reaktionsbedingungen	Selektivität S_{70} [%]	Aktivität a_{50} [mmol _{Sorbose} ·g _M ⁻¹ ·min ⁻¹]	Zeit t_{70} [min]	Zeit t_{90} [min]
O ₂ , 50 °C	52	1,8	163	400
Luft, 50 °C	56	0,5	490	1075
O ₂ , 60 °C	51	1,6	106	245
Luft, 60 °C	51 (S_{53})	0,3	400 (t_{53})	-

Die Werte der Selektivität sind dabei alle sehr ähnlich (knapp über 50 % bis 56 %). Die Aktivität a_{50} zeigt fast keine Abhängigkeit von der Temperatur sowohl bei Benutzung von Sauerstoff als auch Luft. Große Unterschiede zeigen sich dagegen bei den Reaktionszeiten zum Erreichen eines hohen Sorboseumsatzes: Bei Verwendung von reinem Sauerstoff sind 90 % Umsatz viel schneller erreicht als bei 50 °C. Mit Luft verhält es sich genau umgekehrt: 65 % L-Sorbose werden bei 50 °C nach 400 Minuten umgesetzt aber nur 53 % nach der gleichen Reaktionszeit bei 60 °C.

Eine Erhöhung der Temperatur hat hier also eine negative Auswirkung auf die Reaktionsdauer. Aus diesem Grund werden weitere Untersuchungen unter Verwendung des Katalysators 5 % AuPt-50:50-CeO₂-NIMP 45 min 80 °C Citrat 5 min / 5 NaBH₄ (neue Katalysatorcharge) und niedrigen O₂-Konzentrationen weiterhin bei einer Temperatur von 50 °C durchgeführt. Dabei handelt es sich einerseits um eine weitere Erniedrigung des O₂-Partildrucks auf etwa 0,1 bar und andererseits einen Versuch, der ohne Sauerstoff gestartet wird, wobei ein N₂-Gasstrom in die Reaktionsmischung eingeleitet wird. Im letzteren Fall findet allerdings keine Reaktion statt: Nach insgesamt einer Stunde konnte in der Lösung keine Änderung der Sorbosekonzentration und keine Bildung von anderen Substanzen per HPLC nachgewiesen werden. Nach einem Umschalten des N₂-Gasstromes auf O₂ findet die Reaktion wie gewohnt statt. Wird der Gasstrom erneut auf N₂ umgestellt, kommt die Reaktion innerhalb kürzester Zeit wieder zum Stillstand usw. Deshalb wird der Gasstrom im weiteren Verlauf dieses Versuchs etwa alle 30 Minuten zwischen N₂ und O₂ gewechselt.

Die Ergebnisse der Experimente sind in Abbildung 57 und außerdem in Tabelle 24 zu sehen.

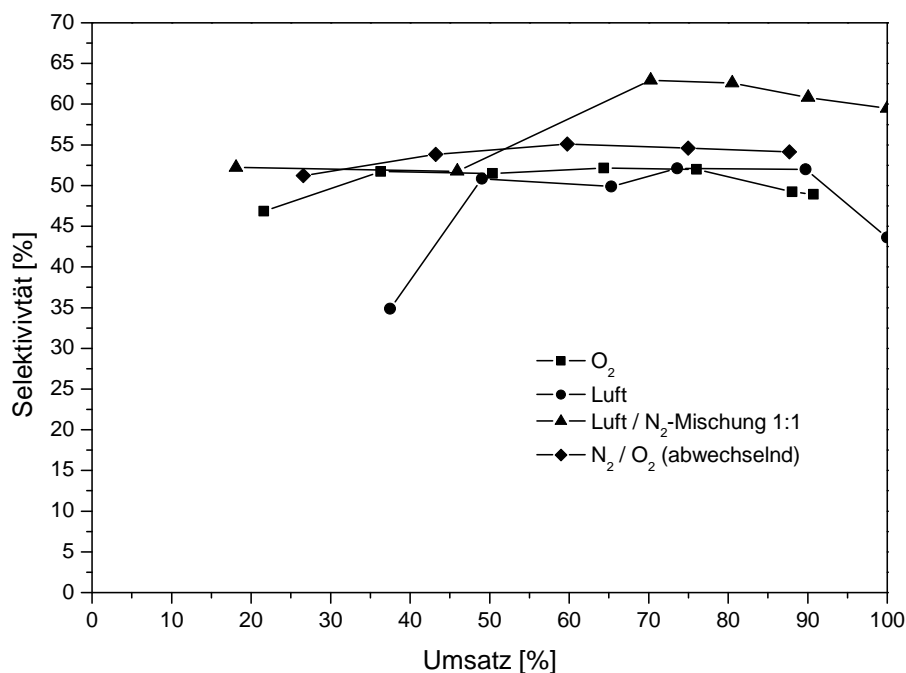


Abbildung 57. Selektivitäts-Umsatz-Diagramme des Katalysators 5 % AuPt-50:50-CeO₂-NIMP 45 min 80 °C Citrat 5 min / 5 NaBH₄ in Abhängigkeit von der O₂-Konzentration der verwendeten Gasmischung

Tabelle 24. Selektivitäten bei 70 % Sorboseumsatz S_{70} , Aktivitäten zwischen 0 und 50 % Sorboseumsatz a_{50} und Reaktionszeiten bis 70 und 90 % Sorboseumsatz t_{70} und t_{90} des Katalysators 5 % AuPt-50:50-CeO₂-NIMP 45 min 80 °C Citrat 5 min / 5 NaBH₄ in der Oxidation von L-Sorbose unter Verwendung von Sauerstoff, Luft und einer Luft / N₂-Mischung

Gas	Selektivität S_{70} [%]	Aktivität a_{50} [mmol _{Sorbose} ·g _M ⁻¹ ·min ⁻¹]	Zeit t_{70} [min]	Zeit t_{90} [min]
O ₂	52	1,7	169	368
Luft	51	0,5	406	630
Luft / N ₂ (1:1)	63	0,2	1408	2054

Die Selektivität der Bildung von 2-Keto-L-gulonsäure aus L-Sorbose unter Verwendung einer Gasmischung aus Luft und Stickstoff (etwa 10 % (V/V) O₂ bzw. 0,1 bar O₂-Partialdruck) unterscheidet sich dabei mit einem Wert von über 60 % deutlich von den Selektivitäten, die in den anderen Experimenten gezeigt werden (50 - 55 %). Sogar nach Erreichen eines Vollumsatzes beträgt die Selektivität in diesem Fall immer noch 60 %.

Die Geschwindigkeit der Umsetzung von L-Sorbose nimmt mit Verringerung des O₂-Gehaltes der verwendeten Gasmischung und somit mit sinkender O₂-Konzentration in der Reaktionssuspension ab.

Offensichtlich kann also die Selektivität der Reaktion durch Verwendung von sehr niedrigen Sauerstoffkonzentrationen gesteigert werden, was allerdings mit dem Nachteil einer langen Reaktionsdauer verbunden ist.

Wie oben bereits erwähnt, findet aber bei völliger Abwesenheit von Sauerstoff unter Einleiten von Stickstoff keine Reaktion statt. Das bedeutet, dass die Anwesenheit zumindest einer geringen Sauerstoffmenge in der Reaktionslösung für die Umsetzung von L-Sorbose erforderlich ist, auch wenn der erste Schritt der Oxidation laut dem Mechanismus der oxidativen Dehydrogenierung eine Abspaltung von Wasserstoffatomen von dem zu reduzierenden Alkohol ist und Sauerstoff nur dem Entfernen dieser Atome von der Katalysatoroberfläche dient. Die Reaktion findet also nur in den Phasen statt, in denen der Gasstrom von N_2 auf O_2 umgeschaltet wird. Dabei unterscheiden sich die Selektivitäten und Aktivitäten, die nach der Addition der einzelnen O_2 -Phasen berechnet werden, nicht von den entsprechenden Werten der Reaktion unter normaler O_2 -Zufuhr ohne Unterbrechungen. Beispielsweise werden im ersten Fall (N_2 / O_2) 88 % Sorbose nach insgesamt 275 Minuten O_2 -Behandlung umgesetzt, und im zweiten Fall (O_2) wird der gleiche Umsatz nach einer ähnlichen Zeit von 320 Minuten erreicht.

Eine starke Begrenzung des Sauerstoffgehalts der Reaktionsmischung kann offenbar zu höheren Ausbeuten des Zielproduktes 2-Keto-L-gulonsäure führen, was vermutlich entweder durch eine Unterdrückung von Nebenreaktionen oder einen verminderten Abbau des Reaktionsproduktes durch Weiteroxidation erfolgt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Untersuchung des Einflusses des Sauerstoffpartialdruckes auf die katalytische Oxidation von L-Sorbose, die unter Verwendung des Katalysators 5 % AuPt-50:50-CeO₂-NIMP 45 min 80 °C Citrat 5 min / 5 NaBH₄ durchgeführt wurde, fast keine Abhängigkeit der Aktivität vom O_2 -Partialdruck in einem weiten Bereich zeigte. Der Katalysator demonstrierte aber einen deutlichen Zusammenhang zwischen der Selektivität der Bildung von 2-Keto-L-gulonsäure und dem Druck: Bei einer Verringerung des Sauerstoffpartialdrucks nahm die Selektivität stetig zu. Untersuchungen bei sehr geringen Sauerstoffkonzentrationen ergaben, dass die Reaktionsdurchführung unter starker O_2 -Limitierung zu einer deutlichen Verbesserung der Produktausbeute führen konnte, auch wenn lange Reaktionszeiten dafür erforderlich waren.

5.5.7. Zusammenfassung (Kapitel 5.5)

Die Untersuchungen zur Variation der Reaktionsbedingungen der katalytischen Direktoxidation von L-Sorbose zeigten einen großen Einfluss des gewählten pH-Wertes, der Reaktionstemperatur, der Konzentrationen von L-Sorbose und des Katalysators, der Wahl des Oxidationsmittels sowie des Sauerstoffpartialdruckes auf die Selektivität der Bildung des Zielproduktes 2-Keto-L-gulonsäure sowie auf die Geschwindigkeit der Umsetzung.

Es zeigte sich, dass die Reaktionstemperatur und der pH-Wert der Reaktionslösung aneinander angepasst werden müssen: Wenn nämlich eine relativ hohe Temperatur mit einem alkalischen pH-Wert kombiniert wird, sind starke Selektivitätseinbußen zu erwarten.

Ein erhöhtes Konzentrationsverhältnis zwischen L-Sorbose und den katalytisch aktiven Metallen in der Reaktionsmischung wirkte sich tendenziell positiv auf die Selektivität aus, wobei allerdings die Reaktionszeiten bei hohen Sorboseanfangskonzentrationen unverhältnismäßig lang wurden.

Die Verwendung von Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel brachte keine entscheidenden Vorteile gegenüber Sauerstoff.

Der Sauerstoffpartialdruck hatte fast keine Auswirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit (außer bei sehr niedrigen O_2 -Partialdrücken). Es zeigte sich aber ein Anstieg der Selektivität beim Abnehmen des O_2 -Partialdrucks. Bei der niedrigsten O_2 -Konzentration der zur Oxidation verwendeten Gasmischung (10 % V/V) konnte eine deutlich erhöhte Selektivität von über 60 % beobachtet werden. Eine Durchführung der edelmetallkatalysierten Sorboseoxidation unter sauerstoffarmen Bedingungen könnte also zu verbesserten Produktausbeuten beitragen.

5.6. Katalysatorlangzeitstabilität

Bisher konzentrierte sich die vorliegende Arbeit vornehmlich auf eine Verbesserung der Selektivität und der Aktivität der Gold-Platin-Bimetallkatalysatoren in der Oxidation von L-Sorbose zu 2-Keto-L-gulonsäure, wobei die Selektivität stärker gewichtet wurde. Neben diesen beiden wichtigen Größen ist die Standzeit eines Katalysators ebenfalls von größter praktischer Bedeutung (Kapitel 3.3). Auch wenn mit den bisher erzielten Ergebnissen noch keine technische Umsetzung der katalytischen Direktoxidation von L-Sorbose möglich wäre, ist es jedoch wichtig, die optimierten Katalysatoren bereits auf diesem Stadium der Entwicklung hinsichtlich ihrer Langzeitstabilität zu testen.

Die Langzeitstabilitätstests werden anhand von drei unterschiedlichen Katalysatoren unter Standardreaktionsbedingungen durchgeführt. Die Katalysatoren 5 % AuPt-50:50-CeO₂-NIMP 20 min 80 °C pH 3,8 3 NaBH₄ und 15 NaBH₄, die entweder mit einem 3fachen oder einem 15fachen NaBH₄-Überschuss reduziert wurden, werden für die ersten Tests verwendet, in denen die Katalysatoren in drei bis maximal vier aufeinander folgenden Reaktionen eingesetzt werden. Bei diesen Tests geht es auch um die Untersuchung des Einflusses der Lagerungsbedingungen der Katalysatoren zwischen den Einsätzen.

Der optimierte Katalysator 5 % AuPt-50:50-CeO₂-NIMP 45 min 80 °C Citrat 5 min / 5 NaBH₄ wird für eine längere Serie aus zehn Einsätzen in der Oxidation von L-Sorbose verwendet. Anschließend wird der gebrauchte Katalysator hinsichtlich seines Gold- und Platingehaltes mittels ICP-Spektrometrie untersucht und mit dem frischen Katalysator verglichen.

Für die ersten Stabilitätstests werden drei Chargen (als A, B und C gekennzeichnet) des Katalysators 5 % AuPt-50:50-CeO₂-NIMP 20 min 80 °C pH 3,8 3 NaBH₄ hergestellt und jeder Katalysator wird jeweils in drei Reaktionen hintereinander eingesetzt. Zwischen den Einsätzen wird der Katalysator von der Reaktionslösung abgetrennt und mit 50 ml deionisiertem Wasser bei Raumtemperatur gewaschen. Die Lagerung der drei

Katalysatoren bis zum folgenden Reaktionseinsatz am nächsten Tag erfolgt unter unterschiedlichen Bedingungen. Der Katalysator aus der Herstellungsladung A wird zwischen dem ersten und zweiten Einsatz feucht gelagert, zwischen dem zweiten und dritten Einsatz wird er dann über Nacht bei 70 °C getrocknet. Der Katalysator aus der Ladung B wird jedes Mal bei 70 °C getrocknet. Die dritte Katalysatorladung C wird nach dem ersten Einsatz über Nacht in Wasser suspendiert gelagert, und zwischen dem zweiten und dritten Einsatz wird er bei 70 °C getrocknet. Die Ergebnisse aller Versuche sind in Abbildung 58 dargestellt.

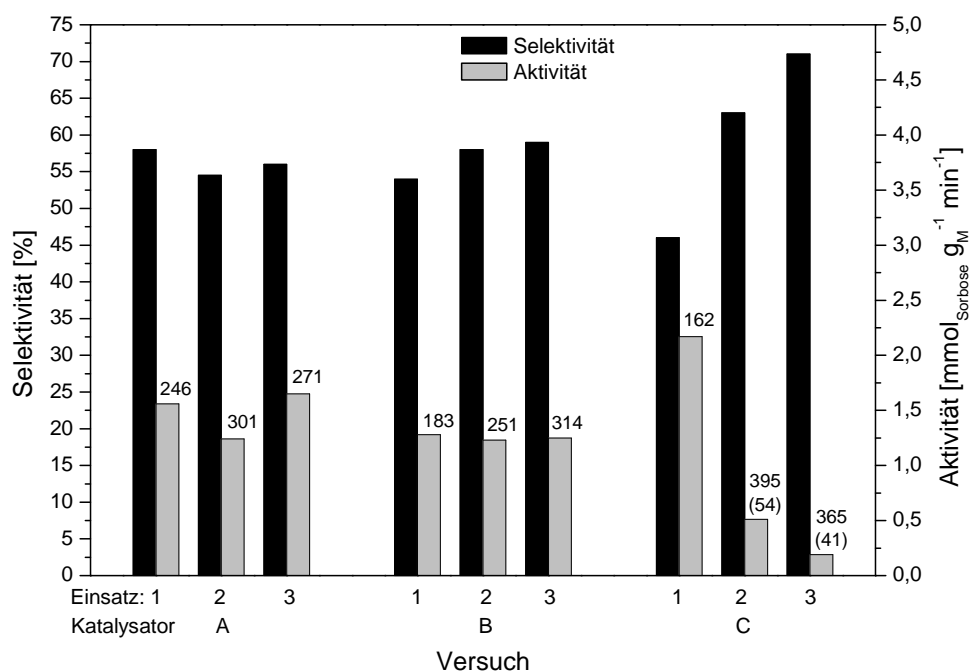


Abbildung 58. Ergebnisse der Lagerungs- und Stabilitätstests des Katalysators 5 % AuPt-50:50-CeO₂-NIMP 20 min 80 °C pH 3,8 3 NaBH₄ (drei Katalysatorchargen und drei Reaktionseinsätze für jeden dieser Katalysatoren): Selektivitäten S_{70} bei 70 % Sorboseumsatz (linke y-Achse) und Aktivitäten zwischen 0 und 50 % Umsatz a_{50} (rechte y-Achse). Die Zahlen über den Balken geben die entsprechenden Reaktionszeiten t_{70} bis 70 % Sorboseumsatz in Minuten an. Abweichende Werte bei kleineren Umsätzen sind kenntlich gemacht.

Sowohl die Selektivität als auch die Aktivität der Katalysatoren A und B bleibt innerhalb der drei Reaktionseinsätze stabil, außer dass die Reaktionszeit t_{70} des Katalysators B ansteigt. Der Katalysator C zeigt hingegen einen starken Aktivitätsabfall, insbesondere zwischen dem ersten (162 Minuten bis 70 % Sorboseumsatz) und dem zweiten Einsatz (nur 54 % Umsatz nach 395 Minuten), der von einem Anstieg der Selektivität begleitet wird. Vermutlich ist dieses Verhalten auf die Lagerung des Katalysators in Wasser nach dem ersten Einsatz zurückzuführen. Möglicherweise ist eine schnellere Deaktivierung der Edelmetalle durch den in Wasser gelösten Sauerstoff in wässriger Phase im Vergleich zu einer Trockenlagerung dafür verantwortlich. Während der dritten Reaktion nimmt die Aktivität aber weiterhin ab, obwohl der Katalysator davor getrocknet wurde. Diese ersten Tests machen deutlich, dass die Wahl geeigneter Bedingungen der Katalysatoraufbewahrung zwischen den Einsätzen in der Oxidation von L-Sorbose zu einer besseren Langzeitstabilität der verwendeten AuPt-Bimetallkatalysatoren entscheidend

beitragen kann. Vermutlich ist eine Lagerung im trockenen Zustand besser geeignet als in wässriger Suspension.

Die Ergebnisse des Katalysators C demonstrieren noch einmal den Zusammenhang zwischen einer partiellen Katalysatordeaktivierung und einem Anstieg der Selektivität.

Anschließend werden ähnliche Tests unter Verwendung des Katalysators 5 % AuPt-50:50-CeO₂-NIMP 20 min 80 °C pH 3,8 15 NaBH₄ durchgeführt. Dabei werden ebenfalls drei verschiedene Katalysatorchargen (A, B und C) verwendet, wobei die Katalysatoren zwischen allen Einsätzen nach dem Waschen bei 70 °C getrocknet werden. Abweichend werden alle drei Katalysatoren zwischen dem dritten und dem vierten Einsatz nicht mit Wasser gespült. Abbildung 59 zeigt die Ergebnisse.

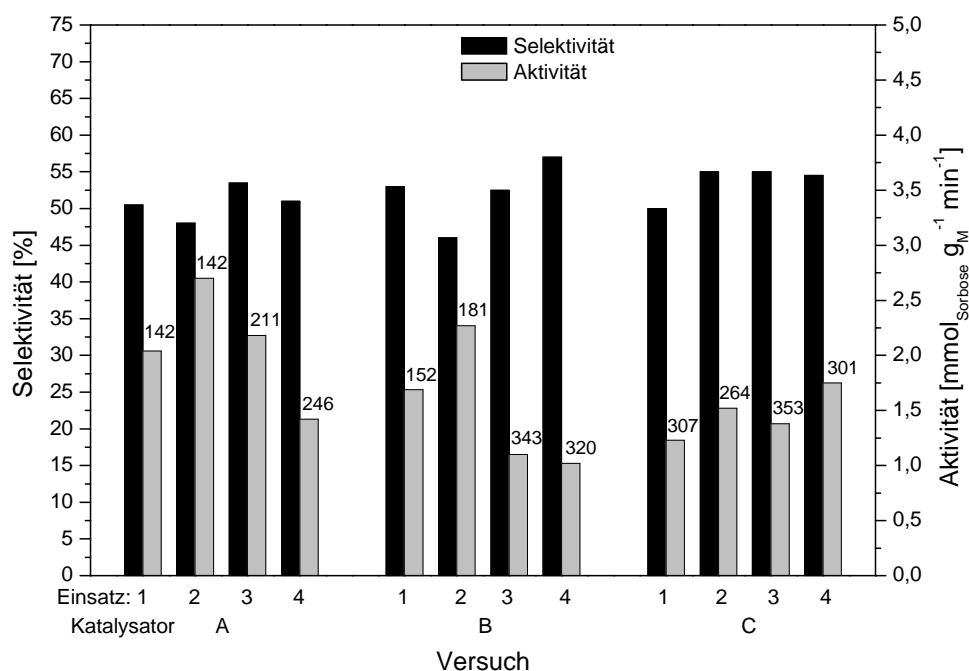


Abbildung 59. Ergebnisse der Langzeitstabilitätstests des Katalysators 5 % AuPt-50:50-CeO₂-NIMP 20 min 80 °C pH 3,8 15 NaBH₄ (drei Katalysatorchargen und vier Reaktionseinsätze für jeden dieser Katalysatoren): Selektivitäten S_{70} bei 70 % Sorboseumsatz (linke y-Achse) und Aktivitäten zwischen 0 und 50 % Umsatz a_{50} (rechte y-Achse). Die Zahlen über den Balken geben die entsprechenden Reaktionszeiten t_{70} bis 70 % Sorboseumsatz in Minuten an.

Die Selektivitätswerte S_{70} der drei Katalysatoren bleiben jeweils relativ stabil und liegen meist zwischen 50 und 55 %. Die Aktivitäten a_{50} und die entsprechenden t_{70} -Reaktionszeiten unterliegen stärkeren Schwankungen. Die Katalysatorchargen A und B zeigen dabei ein ähnliches Aktivitätsverhalten mit einer Tendenz zu einer allmählichen Verlangsamung der Reaktion nach mehreren Einsätzen. Der Katalysator C weist dagegen keinerlei Anzeichen einer Deaktivierung innerhalb von vier Reaktionseinsätzen nacheinander.

Die Reinigung des Katalysators nach der Benutzung durch Waschen mit Wasser scheint keinen großen Einfluss auf die Aktivität in der nachfolgenden Reaktion zu haben, wie ein Vergleich der Ergebnisse der jeweils dritten und vierten Reaktion bei allen

drei Katalysatoren zeigt (kein Waschen zwischen dem vorletzten und dem letzten Einsatz).

Insgesamt sind diese Ergebnisse recht vielversprechend, auch wenn die Aktivität der Katalysatoren nach mehreren Einsätzen in der Oxidation von L-Sorbose etwas abnimmt. Die Selektivität der Katalysatoren bleibt dabei praktisch unverändert, und auch die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ist vergleichsweise gut, wie die Ähnlichkeit der Ergebnisse der verschiedenen Katalysatorchargen zeigt.

Schließlich wird der optimierte Katalysator 5 % AuPt-50:50-CeO₂-NIMP 45 min 80 °C Citrat 5 min / 5 NaBH₄ etwas eingehender untersucht. Der Katalysator wird in zehn aufeinander folgenden Einsätzen in der Oxidation von L-Sorbose unter Standardreaktionsbedingungen verwendet, wobei er nach jeder Reaktion abfiltriert, mit warmem Wasser gewaschen und bei 70 °C getrocknet wird. Die Ergebnisse der Selektivität und der Aktivität des Katalysators in allen zehn Einsätzen sind in Abbildung 60 gezeigt.

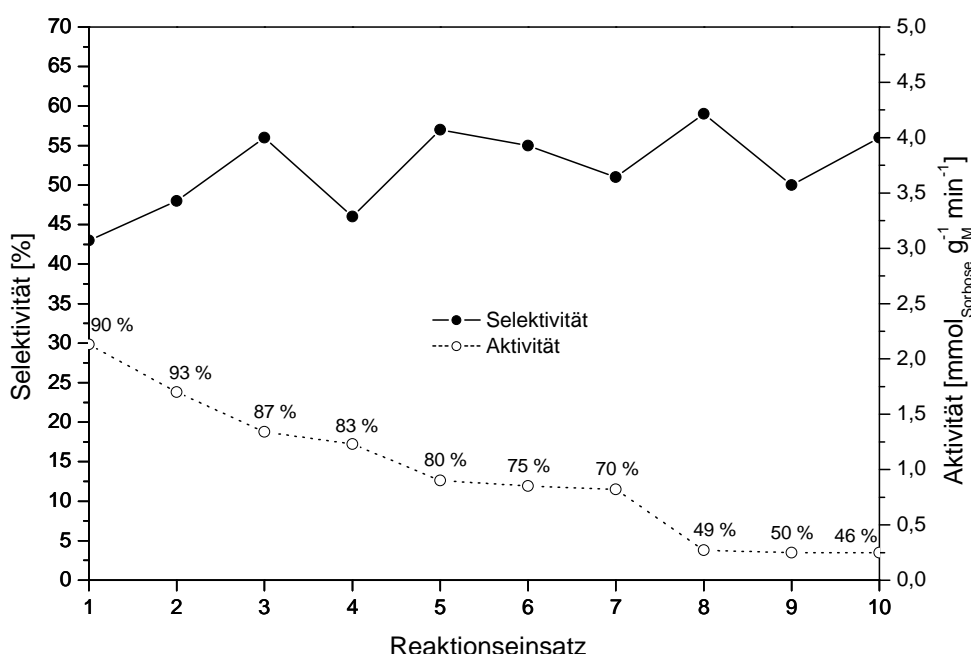


Abbildung 60. Ergebnisse der Langzeitstabilitätsuntersuchung des Katalysators 5 % AuPt-50:50-CeO₂-NIMP 45 min 80 °C Citrat 5 min / 5 NaBH₄: Selektivitäten bei 70 % Sorboseumsatz oder bei einem niedrigeren Umsatz bei den letzten drei Werten (linke y-Achse) und Aktivitäten zwischen 0 und 50 % Umsatz a_{50} bzw. dem maximal erreichten Umsatz unter 50 % (rechte y-Achse). Die Zahlen neben den Aktivitätswerten geben die entsprechenden Umsätze jeweils nach einer Reaktionszeit von 400 Minuten an.

Die erzielten Selektivitätswerte schwanken um etwa 50 - 55 % herum (am Anfang der experimentellen Reihe sind sie etwas niedriger) und bleiben somit stabil. Die Anfangsaktivität a_{50} nimmt zwischen dem ersten und siebten Reaktionseinsatz kontinuierlich von etwa 2 auf 1 mmol_{Sorbose} · g_M⁻¹ · min⁻¹ ab, danach folgt ein deutlicher Aktivitätsabfall zwischen dem siebten und achten Einsatz, woraufhin die letzten drei Werte bei ca. 0,25 mmol_{Sorbose} · g_M⁻¹ · min⁻¹ liegen.

Obwohl die Aktivität zwischen 0 und 50 % Umsatz im Verlauf der Versuchsreihe erheblich abnimmt, ändert sich der Sorboseumsatz, der nach jeweils 400 Minuten Reaktionszeit erreicht wird, bei weitem nicht so stark. Während des ersten Einsatzes erreicht der

frisch hergestellte Katalysator einen Sorboseumsatz von 90 % innerhalb von 400 Minuten. Während seines zehnten Einsatzes erzielt der immer wieder verwendete Katalysator immerhin noch einen Umsatz von ca. 50 % nach der gleichen Zeit.

Die Analyse des frisch hergestellten Katalysators und des gleichen Katalysators nach 10 Reaktionseinsätzen mittels ICP-Spektrometrie ergibt einen relativ kleinen Verlust von 4 % der ursprünglichen Gold- und 15 % der Platinmenge bei dem gebrauchten Katalysator (der frische Katalysator enthielt laut Messungen 2,4 % Gold und 2,2 % Platin), s. Tabelle 25.

Tabelle 25. Ergebnisse der Bestimmung des Gold- und Plattingehaltes des frisch hergestellten Katalysators 5 % AuPt-50:50-CeO₂-NIMP 45 min 80 °C Citrat 5 min / 5 NaBH₄ und des gleichen Katalysators nach 10 Reaktionseinsätzen unter Angabe des relativen Verlustes der beiden Edelmetalle bei dem benutzten Katalysator im Vergleich zu dem ursprünglichen Au- und Pt-Gehalt

	Frischer Katalysator		Benutzter Katalysator	Verlust
	Theoretischer Gehalt [%]	Experimenteller Gehalt (ICP) [%]	Experimenteller Gehalt (ICP) [%]	laut ICP [%]
Gold	2,50	2,40 (96 % des theoretischen Gehalts)	2,30	4,2
Platin	2,50	2,20 (88 % des theoretischen Gehalts)	1,87	15

Im Vergleich dazu wurde bei dem kommerziellen Platinkatalysator 5 % Pt-Al₂O₃ Escat 24 beim Einsatz in der Oxidation von L-Sorbose unter sehr ähnlichen Reaktionsbedingungen ein viel höherer Verlust von 80 % der anfänglichen Platinmenge nach dem siebten Einsatz beobachtet^[176].

Abbildung 61 zeigt die TEM-Aufnahmen des Katalysators 5 % AuPt-50:50-CeO₂-NIMP 45 min 80 °C Citrat 5 min / 5 NaBH₄ nach zehn Einsätzen in der Sorboseoxidation.

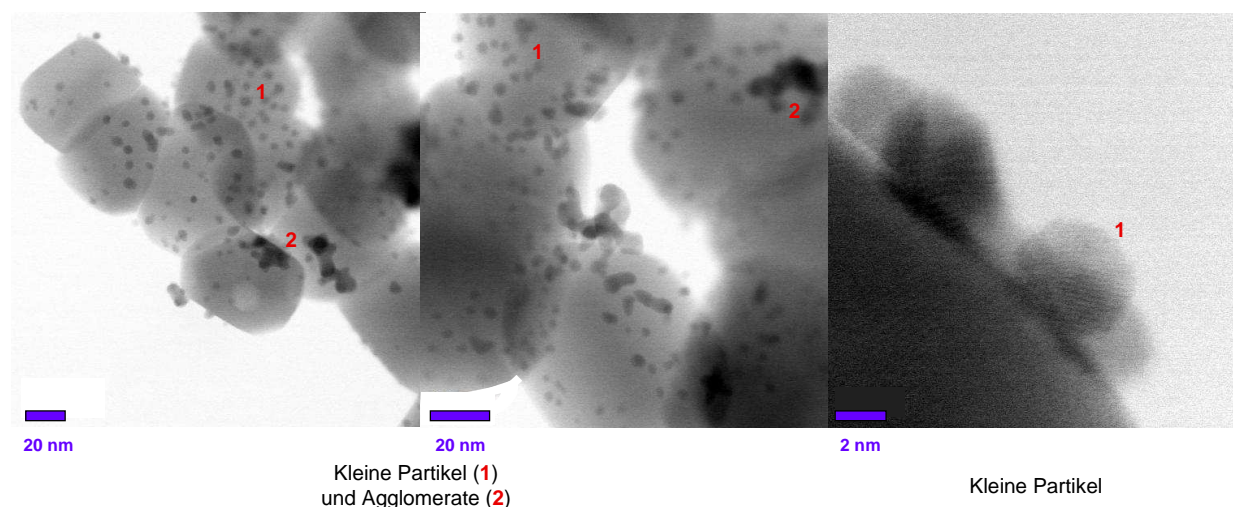


Abbildung 61. TEM-Analysen des Katalysators 5 % AuPt-50:50-CeO₂-NIMP 45 min 80 °C Citrat 5 min / 5 NaBH₄ nach zehn Einsätzen in der Sorboseoxidation

Die Ergebnisse der TEM-Analyse des gleichen frischen Katalysators wurden bereits im Kapitel 5.4.1 (Abbildung 27) erläutert. Beide Katalysatorproben weisen kleine Edelmetallpartikel auf dem Träger neben größeren Partikelagglomeraten auf. Somit ist anhand der TEM-Analysen kein signifikanter Unterschied zwischen dem frisch präparierten Katalysator und dem gebrauchten Katalysator festzustellen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Untersuchungen hinsichtlich der Katalysatorlangzeitstabilität eine unveränderte Selektivität der Bildung von 2-Keto-L-gulonsäure aus L-Sorbose zeigten. Unter Verwendung eines 5 % AuPt-50:50-CeO₂-NIMP 45 min 80 °C Citrat 5 min / 5 NaBH₄ Katalysators nahm der Sorboseumsatz, der nach 400 Minuten Reaktionszeit erreicht werden konnte, nach dem zehnten Katalysatoreinsatz verglichen mit dem frisch präparierten Katalysator um das zweifache ab, wobei am Ende der Versuchsserie immer noch 50 % Sorbose nach 400 Minuten umgesetzt wurden. Die Edelmetallverluste des gebrauchten Katalysators waren mit 4 % (Au) bzw. 15 % (Pt) bezogen auf den ursprünglichen Gold- und Plattingehalt des frischen Katalysators vergleichsweise klein. Mit Hilfe der TEM-Analysen ließen sich keine signifikanten strukturellen Veränderungen am Katalysator nach zehn Reaktionseinsätzen im Vergleich zu dem frischen Katalysator erkennen. Trotzdem wären eine weitere Verbesserung der Langzeitstabilität und vor allem eine Verhinderung der Edelmetallverluste der Katalysatoren notwendig.

6. Zusammenfassung

Das Hauptziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines Katalysators für den Einsatz in der selektiven Direktoxidation von L-Sorbose zu 2-Keto-L-gulonsäure, die beide Zwischenprodukte in der industriellen Herstellung von Vitamin C nach dem Reichstein-Grüssner-Prozess sind. Dabei sollten die maximal mögliche Selektivität der Produktbildung und Aktivität bei der Umsetzung von Sorbose sowie Katalysatorstabilität erreicht werden. Die Selektivität der Bildung von 2-Keto-L-gulonsäure war dabei die wichtigste Zielgröße.

Während der Katalysatorentwicklung sollte der Einfluss unterschiedlicher Faktoren, die die resultierenden Selektivitäten und Aktivitäten mitbestimmen können, untersucht werden.

Weiterhin war es vor Beginn der eigentlichen Arbeit wichtig, auf die widersprüchlichen Ergebnisse der Publikationen der letzten Jahre auf dem Gebiet der platinkatalysierten Direktoxidation von L-Sorbose einzugehen.

In Patenten und Publikationen einer russischen Forschergruppe (Sulman et al.) aus neuerer Zeit finden sich Hinweise auf sehr hohe Selektivitäten der Bildung von 2-Keto-L-gulonsäure von teilweise fast 100 % direkt aus L-Sorbose, wobei andere Forschergruppen von viel niedrigeren Selektivitäten mit teilweise sehr ähnlichen Katalysatorsystemen berichten. In dieser Arbeit wurden die entsprechenden Katalysatoren nach Originalvorschriften hergestellt und in der Reaktion eingesetzt. Die von Sulman et al. publizierten Ergebnisse konnten dabei in keiner Weise reproduziert werden. Gleichzeitig wurden die Komplexität der analytischen Fragestellungen in Bezug auf diese Reaktion und die Leichtigkeit, mit der falsche Selektivitätsergebnisse erhalten werden, demonstriert. Es wurde deshalb davon ausgegangen, dass die Analytik zu überhöhten Selektivitätswerten in den Arbeiten von Sulman et al. geführt hatte.

Als Startpunkt der Untersuchungen zur Katalysatorentwicklung wurde in dieser Arbeit ein einprozentiger Goldkatalysator mit Aluminiumoxidpulver als Träger verwendet, der unter als Standard definierten Reaktionsbedingungen der Sorboseoxidation eingesetzt wurde (Sorboseanfangskonzentration: $100 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$, Edelmetallkonzentration: $0,4 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, pH 8, $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$, Sauerstoffflussrate: $500 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ unter Atmosphärendruck). Ausgehend von diesem System wurden verschiedene Parameter untersucht, die die Selektivität und die Aktivität beeinflussten. Dabei konnten die gesamten Einflussgrößen in drei Kategorien eingeteilt werden:

- Katalysatorzusammensetzung: Au:Pt-Verhältnis, Gesamtedelmetallbeladung und Träger
- Katalysatorpräparation: Vergleich von zwei Katalysatorpräparationsmethoden *Incipient Wetness* (IW) und Nassimprägnierung (NIMP); Dauer, Temperatur und pH-Wert während der Imprägnierung sowie Reduktionsbedingungen (NIMP-Methode)

- Reaktionsbedingungen der Sorboseoxidation: pH, Temperatur, Sorbose- und Katalysatorkonzentration, Wahl des Oxidationsmittels sowie Sauerstoffpartialdruck

Die ersten untersuchten monometallischen Goldkatalysatoren zeigten sehr niedrige Selektivitäten (unter 15 %) und Aktivitäten in der Oxidation von L-Sorbose. Selbst hergestellte reine Platinkatalysatoren waren zwar selektiver (bis etwa 50 %), wiesen aber geringe Anfangsaktivitäten auf und zeigten eine Neigung zu einem weiteren Aktivitätsabfall im Verlauf der Reaktion, es kam also zu einer Deaktivierung. Durch die Kombination von Gold und Platin konnten die Katalysatoreigenschaften im Vergleich zu den entsprechenden Monometallkatalysatoren deutlich verbessert werden: Die Selektivität nahm im Vergleich zu Gold stark zu (auf ca. 25 - 30 %), und die Aktivität erreichte viel höhere Werte verglichen sowohl mit den monometallischen Gold-, als auch mit den Platinkatalysatoren. Anhand von unterschiedlich hergestellten AuPt-Bimetallkatalysatoren konnte eine starke Abhängigkeit der Selektivität und Aktivität von dem Gold-Platin-Verhältnis festgestellt werden. Katalysatoren mit einem balancierten Au:Pt-Verhältnis von etwa 50:50 zeigten die vorteilhafteste Kombination der beiden Eigenschaften.

Der Gesamtedelmetallgehalt verschiedener AuPt-50:50-Katalysatoren wurde in einem weiten Bereich variiert (IW: 1 - 30 %, NIMP: 0,1 - 10 % bzw. 0,5 - 5 %). Eine Erhöhung der Metallbeladung führte jedes Mal zu einem Anstieg der Selektivität. Die Aktivitäten der sowohl extrem niedrig als auch sehr hoch beladenen Katalysatoren waren gering, und die höchsten Aktivitäten wurden bei moderaten Beladungen erreicht. Insgesamt erschien die Verwendung von insgesamt 5 % Edelmetall (2,5 % Gold und 2,5 % Platin) am effektivsten (bis etwa 45 % Selektivität).

Weiterhin wurde gezeigt, dass die Wahl eines geeigneten Trägers von großer Bedeutung für die Eigenschaften der resultierenden AuPt-Bimetallkatalysatoren war. Die Verwendung von Ceroxid (CeO_2) führte zu einer gesteigerten Selektivität (50 - 55 %) im Vergleich zu vielen anderen Trägermaterialien in Verbindung mit einer akzeptablen Aktivität. Neben Ceroxid ist Aluminiumoxid sehr gut als Träger geeignet. Die entsprechenden Selektivitäten waren zwar etwas niedriger im Vergleich zu den CeO_2 -geträgerten Katalysatoren, aber die Aktivitäten waren insgesamt höher.

Ein Vergleich der beiden Katalysatorpräparationsmethoden führte zu dem Schluss, dass die NIMP-Methode allgemein selektivere Katalysatoren hervorbrachte. Deshalb wurde die NIMP-Methode hinsichtlich der Auswirkung verschiedener Präparationsparameter auf die Eigenschaften der resultierenden Katalysatoren genauer untersucht. Es stellte sich heraus, dass die Imprägniertemperatur einen großen Einfluss hatte, und durch eine Temperaturerhöhung von Raumtemperatur auf 80 °C konnte eine deutliche Steigerung der Katalysatoraktivität bei bleibender Selektivität erreicht werden.

Die Dauer der Imprägnierung hatte ebenfalls einen gewissen Einfluss, wobei Zeiten von 20 und 45 Minuten optimal waren.

Vor der Untersuchung des Einflusses des pH-Wertes während der Imprägnierung auf die Eigenschaften der resultierenden Katalysatoren wurde der Ladungsnullpunkt des CeO_2 -Trägers bestimmt. Er lag bei pH 4,3. Anschließend wurde die Adsorption der Gold- und Platinkomponente auf dem Träger in Abhängigkeit vom pH-Wert während der

Imprägnierung untersucht und die entsprechenden Katalysatoren wurden in der Oxidation von L-Sorbose eingesetzt. Bei pH-Werten nahe am Ladungsnullpunkt wurde ein Maximum der Goldadsorption beobachtet. Im Gegensatz zu Gold zeigte die Adsorption von Platin keine pH-Abhängigkeit. Katalysatoren mit der höchsten vor der Reduktion adsorbierten Goldmenge erreichten die besten Aktivitäten aber die niedrigsten Selektivitäten. Diese Ergebnisse der pH-Abhängigkeit der Edelmetalladsorption (vor allem von Platin) und der Eigenschaften der Katalysatoren in der Oxidation von L-Sorbose waren recht überraschend. Somit waren pH-Werte niedriger oder höher als pH 4,3 mit der höchsten Goldadsorption insgesamt besser geeignet.

Bei der Untersuchung des Reduktionsschrittes wurde zuerst die Menge des verwendeten Reduktionsmittels Natriumborhydrid variiert. Sie hatte keinen großen Einfluss auf die Katalysatoreigenschaften. Auch die Verwendung von anderen Reduktionsmitteln (Natriumcitrat, Glucose und Ameisensäure) in Kombination mit NaBH_4 wurde untersucht. Eine Variation der Citratmenge und der Dauer des ersten Reduktionsschrittes (mit Citrat) ergab eine verbesserte Aktivität unter Verwendung eines 1,67fachen Citratüberschusses und einer kurzen Reduktionsdauer von etwa 5 Minuten, wobei die Selektivität nicht beeinflusst wurde.

Bei der Untersuchung des Einflusses der Reaktionsbedingungen der katalytischen Sorboseoxidation zeigte sich, dass Temperaturen von 50 - 60 °C bei einem pH-Wert von 8 am besten hinsichtlich der erreichten Produktselektivität und der Reaktionsgeschwindigkeit geeignet waren. Dabei führte eine Erhöhung der Reaktionstemperatur nicht automatisch zu einer Beschleunigung der Sorbosekonversion. Bei pH-Werten um 8 konnten in allen experimentellen Reihen die besten Ergebnisse erreicht werden.

Die Variation der Sorboseanfangskonzentration und des Sorbose : Katalysator-Verhältnisses zeigte eine Tendenz zur Selektivitätserhöhung bei steigendem Mengenverhältnis zwischen Sorbose und Katalysator. Die dadurch erreichte Steigerung war aber auf Selektivitätswerte von etwa 55 % - 60 % (bei 70 % Sorboseumsatz) begrenzt: Bei der Verwendung von sehr hohen Sorboseanfangskonzentrationen waren lange Reaktionszeiten erforderlich, und die Selektivitäten nahmen unter diesen Umständen wieder ab.

Als Oxidationsmittel wurde in dieser Arbeit neben Sauerstoff auch Wasserstoffperoxid eingesetzt. Die Verwendung von H_2O_2 zeigte aber keine Vorteile gegenüber O_2 .

Eine Variation des O_2 -Partialdruckes in einem Bereich zwischen 0,2 und 8 bar zeigte nahezu keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Sorboseumsetzung unter Verwendung von AuPt-Katalysatoren. Dagegen ergab sich eine allmähliche Abnahme der Selektivität mit steigendem Sauerstoffpartialdruck. Eine weitere Erniedrigung des O_2 -Partialdrucks auf 0,1 bar führte zu einer deutlichen Selektivitätserhöhung auf über 60 %, die allerdings mit einer Verlängerung der Reaktionszeit verbunden war.

Schließlich wurden einige Katalysatoren hinsichtlich ihrer Langzeitstabilität untersucht. Die Selektivität des Katalysators 5 % AuPt-50:50-CeO₂-NIMP 45 min 80 °C Citrat 5 min / 5 NaBH_4 blieb auch nach 10 Einsätzen in der Oxidation von L-Sorbose unter Standardreaktionsbedingungen stabil. Der Sorboseumsatz nach jeweils 400 Minuten Reaktionsdauer nahm am Ende der Serie im Vergleich zu dem ersten Experiment um das

Zweifache ab, wobei immer noch 50 % Umsatz nach dieser Zeit erreicht wurden. Ein Verlust von nur 4 % der ursprünglichen Gold- und 15 % der Platinmenge musste dabei nach 10 Reaktionseinsätzen verzeichnet werden.

Zu Beginn dieser Arbeit konnten mit den Gold-Platinkatalysatoren aus eigener Präparation nur etwa 25 - 30 % Produktselektivität erreicht werden, und mit den reinen Goldkatalysatoren sogar weniger als 15 %. Der kommerzielle Platinkatalysator 5 % Pt-Al₂O₃ Escat 24, der hier zu Vergleichszwecken eingesetzt wurde, lieferte ungefähr 40 % Selektivität. Im Verlauf der Arbeit konnte die Selektivität der Bildung des Zielproduktes 2-Keto-L-gulonsäure durch umfassende Untersuchung verschiedener Einflussparameter insgesamt auf ca. 55 - 60 % deutlich gesteigert werden, und zwar sowohl im Vergleich zu den eigenen Katalysatoren als auch verglichen mit dem Referenzkatalysator. Somit konnte im Ergebnis eine bemerkenswerte Selektivitätssteigerung um 15 - 20 % und darüber hinaus eine deutliche Verbesserung der Langzeitstabilität gegenüber dem kommerziellen Referenzkatalysator erzielt werden.

Die Optimierung des Au:Pt-Verhältnisses und des Gesamtedelmetallgehalts der Katalysatoren, die Wahl eines geeigneten Trägers und der Katalysatorpräparationsmethode sowie eine Anpassung der Reaktionsbedingungen wie des Sorbose : Katalysator-Verhältnisses und der Sauerstoffkonzentration führte dabei zu den signifikantesten Verbesserungen der Selektivität, s. Abbildung 62.

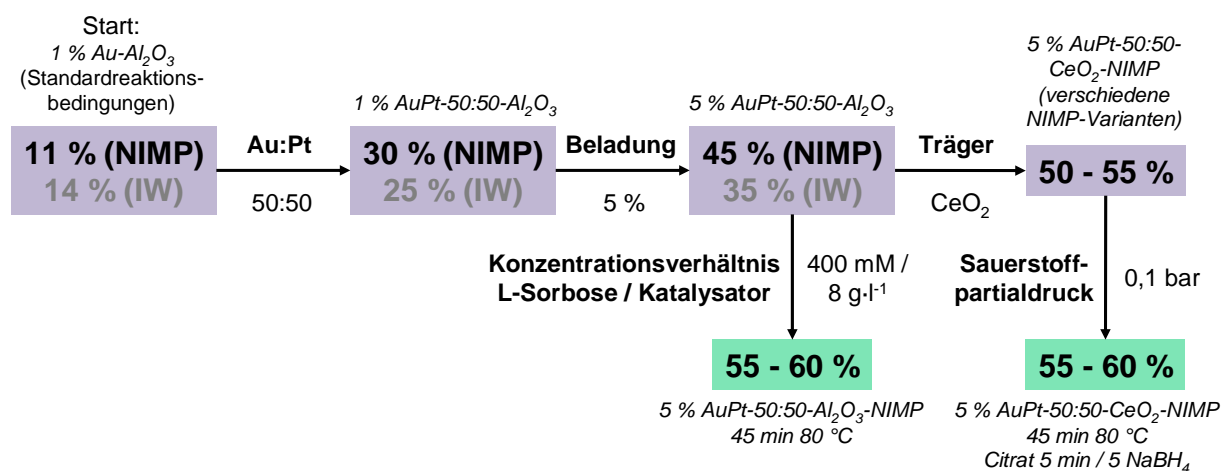


Abbildung 62. Veränderungen am Katalysator oder an den Reaktionsbedingungen, die zu den signifikantesten Verbesserungen der Selektivität geführt haben. In den Kästen sind die Selektivitätswerte angegeben, wobei die Verbesserungen durch die Katalysatoroptimierung lila und durch die Optimierung der Reaktionsbedingungen grün gekennzeichnet sind. Angegeben sind außerdem die verwendeten Katalysatoren sowie die gemachten Optimierungsschritte (sie sind mit Pfeilen gekennzeichnet) und die verbesserten Parameter (neben den Pfeilen).

Auch die Aktivität konnte im Vergleich zu den ersten hier untersuchten monometallischen Goldkatalysatoren deutlich gesteigert werden. Der Katalysator 1 % Au-Al₂O₃-NIMP hatte eine spezifische Aktivität zwischen 0 und 50 % Sorboseumsatz (a₅₀) von nur 0,4 mmol_{Sorbose}·g_M⁻¹·min⁻¹ und benötigte mehr als 24 Stunden, um 90 % Umsatz unter Standardreaktionsbedingungen zu erreichen (t₉₀-Zeit). Ein entsprechender bimetallicher Gold-Platin-Katalysator mit einem Au:Pt-Verhältnis von 50:50 zeigte eine viel hö-

here Aktivität a_{50} ($2,6 \text{ mmol}_{\text{Sorbitose}} \cdot \text{g}_M^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) sowie eine t_{90} -Zeit von nur 107 Minuten. Im Verlauf der weiteren Katalysatoroptimierungsschritte (Abbildung 62), die zu einer Erhöhung der Selektivität führten, konnte die verbesserte Aktivität weitgehend erhalten werden. Beispielsweise zeigte der Katalysator 5 % AuPt-50:50- Al_2O_3 -NIMP eine Aktivität a_{50} von $1,9 \text{ mmol}_{\text{Sorbitose}} \cdot \text{g}_M^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ bei einer Reaktionszeit t_{90} von etwa 170 Minuten, und der Katalysator 5 % AuPt-50:50- CeO_2 -NIMP 45 min 80 °C Citrat 5 min / 5 NaBH_4 erreichte eine a_{50} -Aktivität von $2,2 \text{ mmol}_{\text{Sorbitose}} \cdot \text{g}_M^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ bei einer t_{90} -Zeit von 270 Minuten. Demnach wiesen die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Katalysatoren vergleichbare Aktivitäten wie der Referenzkatalysator 5 % Pt- Al_2O_3 Escat 24 ($a_{50} = 1,5 \text{ mmol}_{\text{Sorbitose}} \cdot \text{g}_M^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, $t_{90} = 200$ Minuten) bei höheren Selektivitäten auf.

Somit stellen die in dieser Arbeit erreichten Resultate insbesondere unter Berücksichtigung der großen Komplexität der untersuchten Reaktion einen bedeutenden Erfolg dar. Das entwickelte Katalysatorsystem und die zahlreichen gewonnenen Informationen hinsichtlich des Einflusses verschiedener Parameter auf die selektive Direktoxidation von L-Sorbitose zu 2-Keto-L-gulonsäure bieten eine gute Basis für zukünftige Untersuchungen und weitere Entwicklungen auf diesem Gebiet.

7. Ausblick

In dieser Arbeit wurden verschiedene goldhaltige Trägerkatalysatoren in der selektiven Direktoxidation von L-Sorbose zu 2-Keto-L-gulonsäure eingesetzt. Dabei wurden sie vor allem hinsichtlich der erreichten Selektivitäten und Aktivitäten charakterisiert und bewertet.

Es zeigte sich, dass die Katalysatorzusammensetzung und die Katalysatorpräparation große Auswirkungen auf die Eigenschaften der Katalysatoren hatten. Außerdem hingen die bei ihrem Einsatz erreichten Selektivitäten und Aktivitäten stark von den gewählten Reaktionsbedingungen ab.

In mehreren Versuchsreihen konnte nachgewiesen werden, dass Gold-Platin-Bimetallkatalysatoren den entsprechenden Monometallkatalysatoren eindeutig überlegen waren, wobei gute Ergebnisse der Selektivität, Aktivität und Stabilität durch eine systematische Optimierung erreicht werden konnten. Auch im Vergleich zu dem als Referenz verwendeten Katalysator Escat 24 (5 % Pt-Al₂O₃) waren die Ergebnisse der optimierten Bimetallkatalysatoren insgesamt deutlich besser. Somit konnte ein vielversprechendes katalytisches System für eine potenzielle Anwendung in der Herstellung von 2-Keto-L-gulonsäure aus L-Sorbose entwickelt werden. Von den Ergebnissen der zukünftigen Weiterentwicklung hängt es ab, ob dieses System erfolgreich in der Praxis angewendet werden kann. Diese Arbeit brachte viele neue Erkenntnisse und zeigte gleichzeitig neue Herausforderungen auf. Es gibt noch viele offene Fragen, die beantwortet werden müssen.

Die Ergebnisse der Langzeitstabilitätstests waren bereits vielversprechend, obwohl bisher keine Optimierung der Katalysatoren in dieser Hinsicht durchgeführt wurde. Trotzdem wären Maßnahmen zur Katalysatoroptimierung in Bezug auf eine Verbesserung der Langzeitstabilität und eine Vermeidung von Edelmetallverlusten erforderlich. Unter anderem wäre zu klären, ob die gebildeten Reaktionsprodukte den Verlust der aktiven Komponenten verursachen und ob es außerdem einen Zusammenhang zwischen der Verwendung von Reduktionsmitteln mit komplexierenden Eigenschaften wie Natriumcitrat und Natriumborhydrid gibt, die in der Katalysatorpräparation eingesetzt werden.

Da auch der Gesamtgehalt der beiden Edelmetalle und das verwendete Trägermaterial eine deutliche Auswirkung auf die Selektivität und Aktivität hatten, liegt die Vermutung nahe, dass die Ursachen dieses Verhaltens mit dem Einfluss der genannten Parameter auf die Struktur der katalytisch aktiven Metallpartikel auf dem Träger zusammenhängen. Im Rahmen dieser Arbeit konnte nicht genauer auf die Analyse der Struktur-Reaktivitätsbeziehungen eingegangen werden. Vergleichende physikalische Charakterisierung verschiedener Katalysatoren wäre ein wichtiger Punkt für künftige Untersuchungen. Mit einer genaueren Kenntnis der relevanten Katalysatorstrukturen könnte bei der Weiterentwicklung gezielter vorgegangen werden.

Außerdem wäre es sinnvoll, Edelmetallpartikel mit bestimmten Strukturen gezielt herzustellen und hinsichtlich ihrer katalytischen Eigenschaften zu untersuchen. In der Literatur finden sich Präparationsmethoden, mit denen ein anisotropes Wachstum von Gold- und Platinpartikeln erreicht wird und damit spezifische Struktureinheiten, zum Beispiel bestimmte Kristallflächen, gezielt erzeugt werden können.

Das Trägerscreening, das im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurde, hat gezeigt, dass es mehrere potenziell geeignete Träger für die Herstellung von Gold-Platin-Katalysatoren zur Oxidation von L-Sorbose gibt. Zwei davon, Aluminiumoxid und Cer(IV)-oxid, wurden aufgrund des guten Selektivitäts- und Aktivitätsverhaltens der entsprechenden Katalysatoren eingehender untersucht. Eine systematische Untersuchung der anderen vielversprechenden Träger (vgl. Kapitel 5.3.3.2, Tabelle 13) wäre ebenfalls sinnvoll, um ihr volles Potential ausschöpfen zu können.

Bei der Untersuchung des Einflusses der Reaktionsbedingungen erwies sich die Verwendung eines geringen Sauerstoffpartialdrucks als besonders vorteilhaft in Hinsicht auf die Selektivität der Umsetzung von L-Sorbose zu 2-Keto-L-gulonsäure, auch wenn die Reaktionsgeschwindigkeit dabei stark abnahm. Auf diesem Gebiet wären weitere Untersuchungen nötig, zum Beispiel um den optimalen O_2 -Konzentrationsbereich genauer einzugrenzen. Gleiches gilt für die Feineinstellung des Konzentrationsverhältnisses zwischen L-Sorbose und Katalysator.

Darüber hinaus wäre der Einfluss der Reaktionsführung noch zu untersuchen. In dieser Arbeit wurden alle Experimente zur Oxidation von L-Sorbose absatzweise in einem Batch-Reaktor durchgeführt. Die Möglichkeit der kontinuierlichen Reaktionsführung sollte ebenfalls in Betracht gezogen werden.

8. Literatur

- [1] *Change in the Raw Material Base (Position paper)*. GDCh, DECHEMA, DGMK, VCI, Frankfurt (2010).
- [2] *Spitzentechnologie ohne Ende*. Fachagentur Nachwachsende Stoffe e. V. (FNR), Gülzow (2007).
- [3] *Aktionsplan der Bundesregierung zur stofflichen Nutzung nachwachsender Rohstoffe*. Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (BMELV), Berlin (2009).
- [4] T. Reichstein, A. Grüssner, *Eine ergiebige Synthese der l-Ascorbinsäure (C-Vitamin)*. Helvetica Chimica Acta 17 (1934) 311-328.
- [5] G. Thews, E. Mutschler, P. Vaupel, *Anatomie Physiologie Pathophysiologie des Menschen*. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart (1999).
- [6] *Referenzwerte für die Nährstoffzufuhr*. Deutsche Gesellschaft für Ernährung (DGE), Umschau Buchverlag (2008).
- [7] M. Davies, J. Austin, D. Partridge, *Vitamin C: Its Chemistry and Biochemistry*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge (1991).
- [8] S. J. Padayatty, A. Katz, Y. H. Wang, P. Eck, O. Kwon, J. H. Lee, S. L. Chen, C. Corpe, A. Dutta, S. K. Dutta, M. Levine, *Vitamin C as an antioxidant: Evaluation of its role in disease prevention*. Journal of the American College of Nutrition 22 (2003) 8-35.
- [9] U. Wintermeyer, *Vitamin C. Entdeckung, Identifizierung und Synthese - heutige Bedeutung in Medizin und Lebensmitteltechnologie*. Deutscher Apotheker Verlag, Stuttgart (1981).
- [10] A. Szent-Gyorgyi, *Observations on the function of peroxidase systems and the chemistry of the adrenal cortex*. Biochemical Journal 22 (1928) 1387-1410.
- [11] J. Tillmans, P. Hirsch, W. Hirsch, *Das Reduktionsvermögen pflanzlicher Lebensmittel und seine Beziehung zum Vitamin C*. Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel 63 (1932) 1-21.
- [12] F. Micheel, K. Kraft, *The constitution of vitamin C*. Hoppe-Seylers Zeitschrift für Physiologische Chemie 215 (1933) 215-224.
- [13] P. Karrer, G. Schwarzenbach, K. Schöpp, *Über Vitamin C*. Helvetica Chimica Acta 16 (1933) 302-306.

- [14] T. Reichstein, A. Grüssner, R. Oppenauer, *Die Synthese der d-Ascorbinsäure (d-Form des C-Vitamins)*. Helvetica Chimica Acta 16 (1933) 561-565.
- [15] E. Hirst, E. Percival, F. Smith, *Constitution of ascorbic acid*. Nature 131 (1933) 617.
- [16] T. Reichstein, A. Grüssner, R. Oppenauer, *Synthesis of d- and l-ascorbic acid (Vitamin C)*. Nature 132 (1933) 280.
- [17] W. Haworth, E. Hirst, *Synthesis of ascorbic acid*. Journal of the Society of Chemical Industry 52 (1933) 645-646.
- [18] T. Peel (Ed.), *Vitamin C: New Research*. Nova Science Publishers, New York (2006).
- [19] *BASF AG and Takeda Chemical Industries Ltd. A report on the acquisition by BASF AG of certain assets of Takeda Chemical Industries Ltd*. Great Britain, Competition Commission, London (2001).
- [20] L. Pauling, *Vitamin C and the common cold*. W. H. Freeman and Company, San Francisco (1970).
- [21] L. Pauling, *Vitamin C in the prevention and treatment of cancer*. Chemiker-Zeitung 106 (1982) 88.
- [22] S. Schwartau-Schuldt, *Was bedeuten die E-Nummern: Lebensmittel-Zusatzstoffe*. Verbraucher-Zentrale Hamburg e.V., Hamburg (1998).
- [23] T. Reichstein, A. Grüssner, *Eine ergiebige Synthese der L-Ascorbinsäure (C-Vitamin)* Helvetica Chimica Acta 17 (1934) 311-328.
- [24] P. Seiler, P. M. Robertson, *The anodic oxidation of diacetone-L-sorbose - A new example of the application of electroorganic synthesis on the technical scale*. Chimia 36 (1982) 305-312.
- [25] P. M. Robertson, P. Berg, H. Reimann, K. Schleich, P. Seiler, *Application of the "Swiss-Roll" electrolysis cell in Vitamin-C production*. Journal of The Electrochemical Society 130 (1983) 591-596.
- [26] H. A. Lyazidi, M. Z. Benabdallah, J. Berlan, C. Kot, P.-L. Fabre, M. Mestre, J.-F. Fauvarque, *Electrooxidation of diacetone-L-sorbose (DAS) into diacetone-2-keto-L-gulonic Acid (DAG) at nickel electrodes*. The Canadian Journal of Chemical Engineering 74 (1996) 405-410.
- [27] V. I. Kim, E. V. Zakharova, I. V. Kozhenikov, *Oxidation of L-sorbose and 2,3,4,6-di-O-isopropylidene-L-sorbose over supported platinum and palladium catalyst*. Reaction Kinetics and Catalysis Letters 45 (1991) 271-276.

- [28] M. Hronec, Z. Cvengrosova, J. Tuleja, L. Ilieva, *Liquid-phase oxidation of hydrocarbons and alcohols catalyzed by heterogenous palladium and platinum catalysts*. In: G. Centi, F. Trifiro (Ed.), *New developments in selective oxidation*. Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam (1990).
- [29] M. Hronec, Z. Cvengrosova, J. Kizlink, *Competitive oxidation of alcohols in aqueous-phase using Pd/C catalyst*. Journal of Molecular Catalysis 83 (1993) 75-82.
- [30] O. Zima, *Verfahren zur Herstellung von Ascorbinsäure*. DE 676011 (1983).
- [31] F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, *Verfahren zur Herstellung von L-Ascorbinsäure (C-Vitamin)*. CH 188803 (1935).
- [32] H. H. Bassford, Jr., W. S. Harmon, E. Mahoney, J. F. Mahoney, *Process for preparing ascorbic acids*. US 2462251 (1945).
- [33] K. Buchholz, J. Seibel, *Industrial carbohydrate biotransformations*. Carbohydrate Research 343 (2008) 1966-1979.
- [34] C. L. Mehlretter, *The chemical synthesis of D-glucuronic acid*. Advances in Carbohydrate Chemistry 8 (1953) 231-249.
- [35] J. Bakke, O. Theander, *A new synthesis of L-ascorbic acid (Vitamin C)*. Journal of the Chemical Society D - Chemical Communications (1971) 175-176.
- [36] T. Sonoyama, H. Tani, K. Matsuda, B. Kageyama, M. Tanimoto, K. Kobayashi, S. Yagi, H. Kyotani, K. Mitsushima, *Production of 2-keto-L-gulonic acid from D-glucose by 2-stage fermentation*. Applied and Environmental Microbiology 43 (1982) 1064-1069.
- [37] J. F. Grindley, M. A. Payton, H. van de Pol, K. G. Hardy, *Conversion of glucose to 2-keto-L-gulonate, an intermediate in L-ascorbate synthesis, by a recombinant strain of Erwinia citreus*. Applied and Environmental Microbiology 54 (1988) 1770-1775.
- [38] S. Anderson, C. B. Marks, R. Lazarus, J. Miller, K. Stafford, J. Seymour, D. Light, W. Rastetter, D. Estell, *Production of 2-Keto-L-Gulonate, An intermediate in L-ascorbate synthesis, by a genetically modified Erwinia-Herbicola*. Science 230 (1985) 144-149.
- [39] S. Yagi, B. Kageyama, T. Sonoyama, *Stimulative effect of nitrate on the production of 2-keto-L-gulonate from 2,5-diketo-D-gluconate by a mutant strain derived from Corynebacterium Sp.* Agricultural and Biological Chemistry 54 (1990) 1597-1598.

- [40] W. N. Haworth, E. L. Hirst, J. K. N. Jones, F. Smith, *Improvements in or relating to the manufacture of ascorbic acid and its analogues*. GB 443901 (1934).
- [41] F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, *Verfahren zur Herstellung von 2-Keto-L-gulonsäure*. CH 183450 (1935).
- [42] F. Boedecker, H. Volk, *Verfahren zur Herstellung von 2-Keto-L-gulonsäure*. DE 846846 (1942).
- [43] J. Hagen, *Technische Katalyse. Eine Einführung*. VCH, Weinheim (1996).
- [44] J. F. Le Page, *Applied Heterogeneous Catalysis, Design, & Manufacture: Design, Manufacture, Use of Solid Catalysts (Design Guides for Offshore Structures)*. Editions Technip, Paris (1987).
- [45] G. Emig, E. Klemm, *Technische Chemie: Einführung in die Chemische Reaktionstechnik*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2005).
- [46] W. Hartmeier, *Immobilisierte Biokatalysatoren. Eine Einführung*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1986).
- [47] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken, A. Renken, *Technische Chemie*. Wiley-VCH, Weinheim (2006).
- [48] W. R. A. Vaucke, H. A. Müller, *Grundoperationen Chemischer Verfahrenstechnik*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Stuttgart (2000).
- [49] R. Imbihl, *Model studies of catalysis with microstructured bimetallic surfaces*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 158 (2000) 101-106.
- [50] F. Dellannay (Ed.), *Characterization of Heterogeneous Catalysts*. Marcel Dekker, New York (1984).
- [51] P. L. J. Gunter, J. W. Niemantsverdriet, F. H. Ribeiro, G. A. Somorjai, *Surface science approach to modeling supported catalysts*. Catalysis Reviews - Science and Engineering 39 (1997) 77-168.
- [52] P. W. Jacobs, G. A. Somorjai, *Conversion of heterogeneous catalysis from art to science: the surface science of heterogeneous catalysis*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 131 (1998) 5-18.
- [53] G. Rupprechter, *A surface science approach to ambient pressure catalytic reactions*. Catalysis Today 126 (2007) 3-17.
- [54] D. Uzio, G. Berhault, *Factors governing the catalytic reactivity of metallic nanoparticles*. Catalysis Reviews - Science and Engineering 52 (2010) 106-131.

- [55] B. Delmon, *Catalysts for new uses: Needed preparation advances*. In: J. Regalbuto (Ed.), *Catalyst Preparation. Science and Engineering*. CRC Press, Boca Raton, London, New York (2007).
- [56] K. Heyns, *Oxydative Umwandlungen an Kohlenhydraten. 2. Katalytische Oxydation von l-Sorbose zu 2-Keto-l-Gulonsäure*. *Annalen der Chemie - Justus Liebig* 558 (1947) 177-187.
- [57] J. Regalbuto (Ed.), *Catalyst Preparation. Science and Engineering*. CRC Press, Boca Raton, London, New York (2007).
- [58] J. M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, *Sustainable preparation of supported metal nanoparticles and their applications in catalysis*. *ChemSusChem* 2 (2009) 18-45.
- [59] A. Nyczyk, A. Sniechota, A. Adamczyk, A. Bernasik, W. Turek, M. Hasik, *Investigations of polyaniline-platinum composites prepared by sodium borohydride reduction*. *European Polymer Journal* 44 (2008) 1594-1602.
- [60] T. Ishida, K. Kuroda, N. Kinoshita, W. Minagawa, M. Haruta, *Direct deposition of gold nanoparticles onto polymer beads and glucose oxidation with H₂O₂*. *Journal of Colloid and Interface Science* 323 (2008) 105-111.
- [61] T. Ishida, S. Okamoto, R. Makiyama, M. Haruta, *Aerobic oxidation of glucose and 1-phenylethanol over gold nanoparticles directly deposited on ion-exchange resins*. *Applied Catalysis A-General* 353 (2009) 243-248.
- [62] K. Kuroda, T. Ishida, M. Haruta, *Reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol over Au nanoparticles deposited on PMMA*. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical* 298 (2009) 7-11.
- [63] T. Ishida, H. Watanabe, T. Bebeko, T. Akita, M. Haruta, *Aerobic oxidation of glucose over gold nanoparticles deposited on cellulose*. *Applied Catalysis A: General* 377 (2010) 42-46.
- [64] Y. Perez, C. Aprile, A. Corma, H. Garcia, *Comparison of the catalytic activity of gold nanoparticles supported in ceria and incarcerated in styrene copolymer*. *Catalysis Letters* 134 (2010) 204-209.
- [65] M. Benkhaled, S. Morin, C. Pichon, C. Thomazeau, C. Verdon, D. Uzio, *Synthesis of highly dispersed palladium alumina supported particles: Influence of the particle surface density on physico-chemical properties*. *Applied Catalysis A - General* 312 (2006) 1-11.

- [66] B. Coq, F. Figueras, *Bimetallic palladium catalysts: Influence of the co-metal on the catalyst performance*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 173 (2001) 117-134.
- [67] R. Meyer, C. Lemire, S. K. Shaikhutdinov, H. Freund, *Surface chemistry of catalysis by gold*. Gold Bulletin 37 (2004) 72.
- [68] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Novel gold catalysts for the oxidation of carbon-monoxide at a temperature far below 0-degrees-C*. Chemical Letters (1987) 405-408.
- [69] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *Gold catalysts prepared by co-precipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon-monoxide*. Journal of Catalysis 115 (1989) 301-309.
- [70] M. Haruta, *Size- and support-dependency in the catalysis of gold*. Catalysis Today 36 (1997) 153-166.
- [71] A. Trovarelli (Ed.), *Catalysis by Ceria and Related Materials*. Imperial College Press, London (2002).
- [72] R. Riva, H. Miessner, R. Vitali, G. Del Piero, *Metal-support interaction in Co/SiO₂ and Co/TiO₂*. Applied Catalysis A-General 196 (2000) 111-123.
- [73] F. Porta, M. Rossi, *Gold nanostructured materials for the selective liquid phase catalytic oxidation*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 204 (2003) 553-559.
- [74] B. Jurgens, H. Borchert, K. Ahrenstorf, P. Sonstrom, A. Pretorius, M. Schowalter, K. Gries, V. Zielasek, A. Rosenauer, H. Weller, M. Baumer, *Colloidally prepared nanoparticles for the synthesis of structurally well-defined and highly active heterogeneous catalysts*. Angewandte Chemie Internationale Edition 47 (2008) 8946-8949.
- [75] G. C. Bond, C. Louis, D. T. Thompson, *Catalysis by Gold*. Imperial College Press, London (2006).
- [76] L. D'Souza, R. Richards, *Synthesis of metal colloids*. In: J. Regalbuto (Ed.), *Catalyst Preparation. Science and Engineering*. CRC Press, Boca Raton, London, New York (2007).
- [77] J. R. Regalbuto, *Strong electrostatic adsorption of metals onto catalyst supports*. In: J. Regalbuto (Ed.), *Catalyst Preparation. Science and Engineering*. CRC Press, Boca Raton, London, New York (2007).

- [78] W. V. Knowles, M. O. Nutt, M. S. Wong, *Supported metal oxides and the surface density metric*. In: J. Regalbuto (Ed.), *Catalyst Preparation. Science and Engineering*. CRC Press, Boca Raton, London, New York (2007).
- [79] J. W. Geus, *Production of supported catalysts by impregnation and (viscous) drying*. In: J. Regalbuto (Ed.), *Catalyst Preparation. Science and Engineering*. CRC Press, Boca Raton, London, New York (2007).
- [80] C. Baatz, U. Pruesse, *Preparation of gold catalysts for glucose oxidation*. *Catalysis Today* 122 (2007) 325-329.
- [81] F. Pinna, *Supported metal catalysts preparation*. *Catalysis Today* 41 (1998) 129-137.
- [82] K. Mallick, M. J. Witcomb, M. S. Scurrell, *Simplified single-step synthetic route for the preparation of a highly active gold-based catalyst for CO oxidation*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 215 (2004) 103-106.
- [83] K. Mallick, M. J. Witcomb, M. S. Scurrell, *Supported gold catalysts prepared by in situ reduction technique: Preparation, characterization and catalytic activity measurements*. *Applied Catalysis A: General* 259 (2004) 163-168.
- [84] X. Liu, J. G. Khinast, B. J. Glasser, *A parametric investigation of impregnation and drying of supported catalysts*. *Chemical Engineering Science* 63 (2008) 4517-4530.
- [85] A. Alshammari, A. Köckritz, V. N. Kalevaru, A. Martin, *Influence of the combination of reductants on the formation mechanism of colloidal gold nanoparticles*. 43. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Tagungsband (2010).
- [86] C. Louis, *Deposition-precipitation synthesis of supported metal catalysts*. In: J. Regalbuto (Ed.), *Catalyst Preparation. Science and Engineering*. CRC Press, Boca Raton, London, New York (2007).
- [87] H. S. Oh, J. H. Yang, C. K. Costello, Y. M. Wang, S. R. Bare, H. H. Kung, M. C. Kung, *Selective catalytic oxidation of CO: Effect of chloride on supported Au catalysts*. *Journal of Catalysis* 210 (2002) 375-386.
- [88] J. M. C. Soares, P. Morrall, A. Crossley, P. Harris, M. Bowker, *Catalytic and non-catalytic CO oxidation on Au/TiO₂ catalysts*. *Journal of Catalysis* 219 (2003) 17-24.
- [89] P. Broqvist, L. M. Molina, H. Gronbeck, B. Hammer, *Promoting and poisoning effects of Na and Cl coadsorption on CO oxidation over MgO-supported Au nanoparticles*. *Journal of Catalysis* 227 (2004) 217-226.

- [90] M. Haruta, *Catalysis of gold nanoparticles deposited on metal oxides*. *Cattech* 6 (2002) 102-115.
- [91] A. Lekhal, B. J. Glasser, J. G. Khinast, *Drying of Supported Catalysts*. In: J. Regalbuto (Ed.), *Catalyst Preparation. Science and Engineering*. CRC Press, Boca Raton, London, New York (2007).
- [92] J. H. Sinfelt, J. A. Cusumano In: J. J. Burton, R. L. Garten (Ed.), *Advanced Materials in Catalysis*. Academic Press, New York (1977).
- [93] O. S. Alexeev, B. C. Gates, *Supported bimetallic cluster catalysts*. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42 (2003) 1571-1587.
- [94] L. Prati, A. Villa, F. Porta, D. Wang, D. S. Su, *Single-phase gold/palladium catalyst: The nature of synergistic effect*. *Catalysis Today* 122 (2007) 386-390.
- [95] H. Ren, M. P. Humbert, C. A. Menning, J. G. Chen, Y. Shu, U. G. Singh, W. C. Cheng, *Inhibition of coking and CO poisoning of Pt catalysts by the formation of Au/Pt bimetallic surfaces*. *Applied Catalysis A: General* 375 (2010) 303-309.
- [96] J. H. Sinfelt, *Bimetall-Katalysatoren*. *Spektrum der Wissenschaft* (November 1985) 94-101.
- [97] H. Miura, *Preparation of supported bimetallic catalysts by means of selective deposition using mobile metal compounds as precursors*. *Catalysis Today* 28 (1996) 215-221.
- [98] W. Hou, N. A. Dehm, R. W. J. Scott, *Alcohol oxidations in aqueous solutions using Au, Pd, and bimetallic AuPd nanoparticle catalysts*. *Journal of Catalysis* 253 (2008) 22-27.
- [99] F. J. C. M. Toolenaar, F. Stoop, V. Poncet, *On electronic and geometric effects of alloying : An infrared spectroscopic investigation of the adsorption of carbon monoxide on platinum-copper alloys*. *Journal of Catalysis* 82 (1983) 1-12.
- [100] R. Srinivasan, B. H. Davis, *The structure of platinum-tin reforming catalysts*. *Platinum Metals Reviews* 36 (1992) 151-163.
- [101] E. G. Allison, G. C. Bond, *The structure and catalytic properties of palladium-silver and palladium-gold alloys*. *Catalysis Reviews* 7 (1972) 233-289.
- [102] W. M. H. Sachtler, *Surface composition of alloys in equilibrium*. *Le Vide* 164 (1973) 67-71.
- [103] S. Engels, M. Wilde, T. Thanh, *Dispersity, phase and surface-structures and electron-structure of bimetal catalyst systems*. *Zeitschrift für Chemie* 17 (1977) 10-14.

- [104] J. J. Burton, R. L. Garten RL, *Physical and chemical properties of supported bi-metallic catalysts*. In: J. J. Burton, R. L. Garten (Ed.), *Advanced Materials in Catalysis*. Academic Press, New York (1977).
- [105] K. Krischer, M. Eiswirth, G. Ertl, *Oscillatory CO oxidation on Pt(110) - Modeling of temporal self-organization*. Journal of Chemical Physics 96 (1992) 9161-9172.
- [106] G. A. Somorjai, K. S. Hwang, J. S. Parker, *Restructuring of hydrogenation metal catalysts under the influence of CO and H₂*. Topics in Catalysis 26 (2003) 87-99.
- [107] J. R. Croy, S. Mostafa, L. Hickman, H. Heinrich, B. R. Cuenya, *Bimetallic Pt-metal catalysts for the decomposition of methanol: Effect of secondary metal on the oxidation state, activity, and selectivity of Pt*. Applied Catalysis A: General 350 (2008) 207-216.
- [108] J. H. Sinfelt, *Catalysis by alloys and bimetallic clusters*. Accounts of Chemical Research 10 (1977) 15-20.
- [109] V. Poncet, *Alloy catalysts: The concepts*. Applied Catalysis A: General 222 (2001) 31-45.
- [110] P. Canton, F. Menegazzo, M. Signoretto, F. Pinna, P. Riello, A. Benedetti, N. Pernicone, *Influence of preparation procedure on physical and catalytic properties of carbon supported Pd-Au catalysts*. Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts 143 (2002) 1011-1018.
- [111] H. C. de Jongste, F. J. Kuijers, V. Poncet, *Some remarks of the preparation of alloy catalysts for selectivity studies*. Preparation of catalysts (1976) 207-221.
- [112] Z. Bodnar, T. Mallat, S. Szabo, J. Petro, *Preparation of palladium-copper catalysts of designed surface structure*. In: G. Poncelet, P. A. Jacobs, P. Grange, B. Delmon (Ed.), *Preparation of catalysts V*. Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam (1991).
- [113] A. G. Sault, *Reduction behavior of metals supported on hydrous titanium-oxide ion-exchange materials*. Journal of Catalysis 156 (1995) 154-162.
- [114] B. D. Chandler, A. B. Schabel, L. H. Pignolet, *Preparation and characterization of supported bimetallic Pt-Au and Pt-Cu catalysts from bimetallic molecular precursors*. Journal of Catalysis 193 (2000) 186-198.
- [115] A. Sachdev, J. Schwank, *Microstructure and reactivity of supported bimetallic platinum-gold catalysts*. Journal of Catalysis 120 (1989) 353-369.

- [116] C. Mihut, C. Descorme, D. Duprez, M.D. Amiridis, *Kinetic and spectroscopic characterization of cluster-derived supported Pt-Au catalysts*. Journal of Catalysis 212 (2002) 125-135.
- [117] E. Kern-Tálas, M. Hegedüs, S. Göbölös, P. Szedlacsek, J. Margitfalvi, *Controlled surface reactions for the preparation of different types of alumina supported Sn-Pt catalysts*. Preparation of catalysts IV (1987) 689-699.
- [118] O. A. Ferretti, L. C. B. de Pauli, J. P. Candy, G. Mabillon, J. P. Bournonville, *Controlled preparation of bimetallic hydrogenation catalysts*. Preparation of catalysts IV (1987) 713-723.
- [119] P. C. C. Smits, B. F. M. Kuster, K. van der Wiele, S. van der Baan, *Lead modified platinum on carbon catalyst for the selective oxidation of (2-)hydroxycarbonic acids, and especially polyhydroxycarbonic acids to their 2-keto derivatives*. Applied Catalysis 33 (1987) 83-96.
- [120] P. Vinke, D. D. de Wit, A. T. J. W. de Goede, H. van Bekkum, *Noble Metal catalyzed oxidation of carbohydrates and carbohydrate derivatives*. Studies in Surface Science and Catalysis 72 (1992) 1-20.
- [121] T. Mallat, A. Baiker, *Oxidation of Alcohols with Molecular-Oxygen on Platinum Metal-Catalysts in Aqueous-Solutions*. Catalysis Today 19 (1994) 247-283.
- [122] T. Mallat, A. Baiker, *Oxidation of alcohols with molecular oxygen on solid catalysts*. Chemical Reviews 104 (2004) 3037-3058.
- [123] A. Doudah, P. Marecot, J. Barbier, *Toward a better understanding of the stability of supported platinum catalysts in aqueous phase under hydrogen atmosphere at room temperature*. Applied Catalysis A: General 225 (2002) 11-19.
- [124] D. Peters, *Nachwachsende Rohstoffe in der Industrie*. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (2007).
- [125] I. Hermans, E. Spier, U. Neuenschwander, N. Turrá, A. Baiker, *Selective oxidation catalysis: Opportunities and challenges*. Topics in Catalysis 52 (2009) 1162-1174.
- [126] H. Röper, *Selective oxidation of D-glucose: Chiral intermediates for Industrial utilization*. In: F. W. Lichtenthaler (Ed.), *Carbohydrates as organic raw materials*. Wiley-VCH, Weinheim (1991).
- [127] A. Abbadi, H. van Bekkum, *Highly selective oxidation of aldonic acids to 2-keto-aldonic acids over Pt-Bi and Pt-Pb catalysts*. Applied Catalysis A: General 124 (1995) 409-417.

- [128] G. C. Bond, P. A. Sermon, *Gold catalysts for olefin hydrogenation*. Gold Bulletin 6 (1973) 102-105.
- [129] G. C. Bond, P. A. Sermon, G. Web, D. A. Buchanan, P. B. Wells, *Hydrogenation over supported gold catalysts*. Chemical Communications (1973) 444-445.
- [130] A. Stephen, K. Hashmi, *New impulse from the gold catalysis*. Nachrichten aus der Chemie 57 (2009) 379-382.
- [131] A. Mirescu, U. Prüße, *A new environmental friendly method for the preparation of sugar acids via catalytic oxidation on gold catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental 70 (2007) 644-652.
- [132] C. Baatz, N. Thielecke, U. Prüße, *Influence of the preparation conditions on the properties of gold catalysts for the oxidation of glucose*. Applied Catalysis B: Environmental 70 (2007) 653-660.
- [133] C. Baatz, U. Prüße, *Preparation of gold catalysts for glucose oxidation by incipient wetness*. Journal of Catalysis 249 (2007) 34-40.
- [134] N. Thielecke, K.-D. Vorlop, U. Prüße, *Long-term stability of an Au/Al₂O₃ catalyst prepared by incipient wetness in continuous-flow glucose oxidation*. Catalysis Today 122 (2007) 266-269.
- [135] N. Thielecke, M. Ayternir, U. Prüße, *Selective oxidation of carbohydrates with gold catalysts: Continuous-flow reactor system for glucose oxidation*. Catalysis Today 121 (2007) 115-120.
- [136] N. Dimitratos, C. Messi, F. Porta, L. Prati, A. Villa, *Investigation on the behaviour of Pt(0)/carbon and Pt(0),Au(0)/carbon catalysts employed in the oxidation of glycerol with molecular oxygen in water*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 256 (2006) 21-28.
- [137] N. Dimitratos, A. Villa, D. Wang, F. Porta, D. S. Su, L. Prati, *Pd and Pt catalysts modified by alloying with Au in the selective oxidation of alcohols*. Journal of Catalysis 244 (2006) 113-121.
- [138] N. Dimitratos, F. Porta, L. Prati, A. Villa, *Synergetic effect of platinum or palladium on gold catalyst in the selective oxidation of D-sorbitol*. Catalysis Letters 99 (2005) 181-185.
- [139] N. Dimitratos, F. Porta, L. Prati, *Au, Pd (mono and bimetallic) catalysts supported on graphite using the immobilisation method - Synthesis and catalytic testing for liquid phase oxidation of glycerol*. Applied Catalysis A: General 291 (2005) 210-214.

- [140] N. Dimitratos, L. Prati, *Gold based bimetallic catalysts for liquid phase applications*. Gold Bulletin 38 (2005) 73-77.
- [141] D. Wang, A. Villa, F. Porta, D. S. Su, L. Prati, *Single-phase bimetallic system for the selective oxidation of glycerol to glycerate*. Chemical Communications (2006) 1956-1958.
- [142] M. Comotti, C. D. Pina, M. Rossi, *Mono- and bimetallic catalysts for glucose oxidation*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 251 (2006) 89-92.
- [143] J. A. Lopez-Sanchez, N. Dimitratos, P. Miedziak, E. Ntainjua, J. K. Edwards, D. Morgan, A. F. Carley, R. Tiruvalam, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *Au-Pd supported nanocrystals prepared by a sol immobilisation technique as catalysts for selective chemical synthesis*. Physical Chemistry Chemical Physics 10 (2008) 1921-1930.
- [144] C. la Pina, E. Falletta, M. Rossi, *Highly selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde catalyzed by bimetallic gold-copper catalyst*. Journal of Catalysis 260 (2008) 384-386.
- [145] A. Abad, C. Almela, A. Corma, H. Garcia, *Efficient chemoselective alcohol oxidation using oxygen as oxidant. Superior performance of gold over palladium catalysts*. Tetrahedron 62 (2006) 6666-6672.
- [146] K. Heidkamp, N. Decker, K. Martens, U. Prüße, K.-D. Vorlop, O. Franke, A. Stankoviak, *Oxidation of a tensidic alcohol to its corresponding carboxylic acid via Au catalysts*. European Journal of Lipid Science and Technology 112 (2010) 51-57.
- [147] K. Heidkamp, N. Decker, K. Martens, U. Prüße, K.-D. Vorlop, O. Franke, A. Stankoviak, *Oxidation of tensidic alcohols to their corresponding carboxylic acids via Au and AuPt catalysts*. Gold 2009: the 5th international Conference on Gold Science, Technology and its Applications, Heidelberg, Tagungsband (2009).
- [148] K. Heyns, H. Paulsen, *Selective catalytic oxydations by means of noble metal catalysts*. Angewandte Chemie Internationale Edition 69 (1957) 600-608.
- [149] K. Heyns, H. Paulsen, *Selective catalytic oxidation of carbohydrates, employing platinum catalysts*. Advances in Carbohydrate Chemistry 17 (1962) 169-221.
- [150] H. E. van Dam, A. P. G. Kieboom, H. van Bekkum, *Glucose 1-phosphate oxidation on platinum-on-carbon catalysts: side-reactions and effects of catalyst structure on selectivity (Pt/C oxidation catalysts, part 7)*. Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas 108 (1989) 404-407.
- [151] L. A. Edye, G. V. Meehan, G. N. Richards, *Influence of temperature and pH on the platinum catalysed oxidation of sucrose*. Journal of Carbohydrate Chemistry 13 (1994) 273-283.

- [152] L. A. Edye, G. V. Meehan, G. N. Richards, *Platinum catalysed oxidation of sucrose*. Journal of Carbohydrate Chemistry 10 (1991) 11-23.
- [153] C. Bronnimann, Z. Bodnar, P. Hug, T. Mallat, A. Baiker, *Direct oxidation of L-sorbose to 2-keto-L-gulonic acid with molecular oxygen on platinum-based and palladium-based catalysts*. Journal of Catalysis 150 (1994) 199-211.
- [154] Y. Schuurman, B. F. M. Kuster, K. van der Wiele, G. B. Martin, *The selective oxidation of methyl- α -D-glucoside on a carbon supported Pt catalyst*. In: P. Ruiz, B. Delmon (Ed.), *New Developments in Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis*. Elsevier Science, Amsterdam (1992).
- [155] D. L. Verraest, J. A. Peters, H. van Bekkum, *The platinum-catalyzed oxidation of inulin*. Carbohydrate Research 306 (1998) 197-203.
- [156] T. Mallat, C. Bronnimann, A. Baiker, *Oxidation of L-sorbose with molecular oxygen on platinum modified by metals, amines and phosphines*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 117 (1997) 425-438.
- [157] H. van Bekkum, *Studies on selective carbohydrate oxidation*. In: F. W. Lichtenhaler (Ed.), *Carbohydrates as organic raw materials*. Wiley-VCH, Weinheim (1991).
- [158] R. A. Sheldon, M. Wallau, I. W. C. E. Arends, U. Schuchardt, *Heterogeneous catalysts for liquid-phase oxidations: Philosophers' stones or Trojan horses?* Accounts of Chemical Research 31 (1998) 485-493.
- [159] J. H. Vleeming, F. A. de Bruijn, G. B. Marin, *Deactivation of carbon-supported platinum catalysts during oxidations in aqueous media*. Studies in Surface Science and Catalysis 88 (1994) 467-474.
- [160] J. H. Vleeming, B. F. M. Kuster, G. B. Marin, *Selective oxidation of methyl α -D-glucopyranoside with oxygen over supported platinum: Kinetic modeling in the presence of deactivation by overoxidation of the catalyst*. Industrial & Engineering Chemistry Research 36 (1997) 3541-3553.
- [161] M. Mavrikakis, M. A. Barteau, *Oxygenate reaction pathways on transition metal surfaces*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 131 (1998) 135-147.
- [162] C. Bianchi, F. Porta, L. Prati, M. Rossi, *Selective liquid phase oxidation using gold catalysts*. Topics in Catalysis 13 (2000) 231-236.
- [163] S. Carrettin, P. McMorn, P. Johnston, K. Griffin, G. J. Hutchings, *Selective oxidation of glycerol to glyceric acid using a gold catalyst in aqueous sodium hydroxide*. Chemical Communications (2002) 696-697.

- [164] M. Comotti, C. la Pina, E. Falletta, M. Rossi, *Aerobic oxidation of glucose with gold catalyst: Hydrogen peroxide as intermediate and reagent*. *Advanced Synthesis & Catalysis* 348 (2006) 313-316.
- [165] Y. Önal, S. Schimpf, P. Claus, *Structure sensitivity and kinetics of D-glucose oxidation to D-gluconic acid over carbon-supported gold catalysts*. *Journal of Catalysis* 223 (2004) 122-133.
- [166] R. Saliger, N. Decker, U. Prüße, *d-Glucose oxidation with H₂O₂ on an Au/Al₂O₃ catalyst*. *Applied Catalysis B: Environmental* 102 (2011) 584-589.
- [167] S. Biella, L. Prati, M. Rossi, *Selective oxidation of D-glucose on gold catalyst*. *Journal of Catalysis* 206 (2002) 242-247.
- [168] W. Pigman, D. Horton, A. Herp, *The Carbohydrates. Chemistry and Biochemistry*. Academic Press, New York, London (1970).
- [169] O. Dalmer, K. Heyns, *Verfahren zur Herstellung der 2-Keto-L-gulonsäure*. DE 692897 (1936).
- [170] K. Heyns, *Oxydative Umwandlungen an Kohlenhydraten. 1. Bestimmung Von l-Sorbose neben 2-Keto-l-Gulonsäure*. *Annalen der Chemie - Justus Liebig* 558 (1947) 171-177.
- [171] A. Lengyel-Meszaros, B. Losoncz, J. Petro, I. Rusznak, *The catalytic oxidation of sorbose*. *Acta Chimica Scientiarum Hungaricae* 97 (1978) 213-220.
- [172] C. Bronnimann, T. Mallat, A. Baiker, *Localized basification of catalytic surfaces enhances the selective oxidation of L-sorbose over supported Pt catalysts modified with tertiary amines*. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (1995) 1377-1378.
- [173] C. Bronnimann, Z. Bodnar, R. Aeschmann, T. Mallat, A. Baiker, *Platinum catalysts modified by adsorbed amines: A new method of enhancing rate and selectivity of L-sorbose oxidation*. *Journal of Catalysis* 161 (1996) 720-729.
- [174] I. Bakos, T. Mallat, A. Baiker, *Product-induced corrosion of Pt/graphite during catalytic oxidation of sorbose studied by in situ STM and cyclic voltammetry*. *Catalysis Letters* 43 (1997) 201-207.
- [175] T. Mallat, C. Bronnimann, A. Baiker, *Modification of supported Pt catalysts by preadsorbed phosphines: Enhanced selectivity in the oxidation of L-sorbose*. *Applied Catalysis A: General* 149 (1997) 103-112.

- [176] M. Hähnlein, *Entwicklung und Charakterisierung von Edelmetallträgerkatalysatoren und Edelmetallnanosolen zur katalytischen Nitrat- und Nitritreduktion sowie zur Sorboseoxidation*. Braunschweig (1999).
- [177] E. Capan, K.-D. Vorlop, M. S. Hähnlein, U. Prüße, A. Haji Begli, *Verfahren zur industriellen Oxidation von Alkoholen, Aldehyden oder Polyhydroxyverbindungen*. DE 19911504 B4 (1999).
- [178] E. Sulman et al., *Method for preparing 2-keto-L-gulonic acid*. RU 2185369 C1 (2001).
- [179] E. Sulman et al., *Method for preparing 2-keto-L-gulonic acid*. RU 2245324 C1 (2003).
- [180] E. Sulman, V. Matveeva, V. Doluda, L. Nicoshvili, L. Bronstein, P. Valetsky, I. Tsvetkova, *Nanostructured catalysts for the synthesis of vitamin intermediate products*. Topics in Catalysis 39 (2006) 187-190.
- [181] E. Sulman et al., *Method of preparing 2-keto-L-gulonic acid by oxidation of L-sorbose*. RU 2170227 C2 (1999).
- [182] E. Sulman, N. Lakina, M. Sulman, T. Ankudinova, V. Matveeva, A. Sidorov, S. Sidorov, *Selective oxidation of monosaccharides using Pt- containing catalysts*. Studies in Surface Science and Catalysis 130 (2000) 1787-1792.
- [183] S. N. Sidorov, I. V. Volkov, V. A. Davankov, M. P. Tsyurupa, P. M. Valetsky, L. M. Bronstein, R. Karlinsey, J. W. Zwanziger, V. G. Matveeva, E. M. Sulman, N. V. Lakina, E. A. Wilder, R. J. Spontak, *Platinum-containing hyper-cross-linked polystyrene as a modifier-free selective catalyst for L-sorbose oxidation*. Journal of the American Chemical Society 123 (2001) 10502-10510.
- [184] L. M. Bronstein, G. Goerigk, M. Kostylev, M. Pink, I. A. Khotina, P. M. Valetsky, V. G. Matveeva, E. M. Sulman, M. G. Sulman, A. V. Bykov, N. V. Lakina, R. J. Spontak, *Structure and catalytic properties of Pt-modified hyper-cross-linked polystyrene exhibiting hierarchical porosity*. Journal of Physical Chemistry B 108 (2004) 18234-18242.
- [185] K. Wefers, G. M. Bell, *Oxides and hydroxides of aluminum*. Alcoa Research Laboratories, Alcoa (1972) 1-51.
- [186] K. Köhler, C. W. Schläpfer, *Koordinationschemie an Oberflächen*. Chemie in unserer Zeit 27 (1993) 248-255.
- [187] G. A. Parks, *Isoelectric points of solid oxides solid hydroxides and aqueous hydroxo complex systems*. Chemical Reviews 65 (1965) 177-198.

- [188] T. J. Nelson, *Deconvolution method for accurate determination of overlapping peak areas in chromatograms*. Journal of Chromatography 587 (1991) 129-136.
- [189] F. d. Silva, J. A. C. Ruiz, K. R. de Souza, J. M. C. Bueno, L. V. Mattos, F. B. Noronha, C. E. Hori, *Partial oxidation of methane on Pt catalysts: Effect of the presence of ceria-zirconia mixed oxide and of metal content*. Applied Catalysis A: General 364 (2009) 122-129.
- [190] W. C. Ketchie, Y. L. Fang, M. S. Wong, M. Murayama, R. J. Davis, *Influence of gold particle size on the aqueous-phase oxidation of carbon monoxide and glycerol*. Journal of Catalysis 250 (2007) 94-101.
- [191] A. T. Bell, *Supports and metal-support interactions in catalyst design*. In: L. L. Hegedus (Ed.), *Catalyst Design: Progress and Perspectives*. John Wiley & Sons, Chichester (1987).
- [192] A. B. Stiles, *Catalyst supports and supported catalysts - Theoretical and applied concepts*. Butterworth Publishers, Stoneham (1987).
- [193] S. Demirel, P. Kern, M. Lucas, P. Claus, *Oxidation of mono- and polyalcohols with gold: Comparison of carbon and ceria supported catalysts*. Catalysis Today 122 (2007) 292-300.
- [194] J. H. Vleeming, B. F. M. Kuster, G. B. Marin, *Effect of platinum particle size and catalyst support on the platinum catalyzed selective oxidation of carbohydrates*. Catalysis Letters 46 (1997) 187-194.
- [195] E. A. Nechaev, G. V. Zvonareva, *Adsorption of gold(III) chloride complexes on a hematite*. Geokhimiya (1983) 919-924.
- [196] D. Nachtigall, S. Artelt, G. Wunsch, *Speciation of platinum-chloro complexes and their hydrolysis products by ion chromatography - Determination of platinum oxidation states*. Journal of Chromatography A 775 (1997) 197-210.
- [197] W. A. Spieker, J. Liu, J. T. Miller, A. J. Kropf, J. R. Regalbuto, *An EXAFS study of the co-ordination chemistry of hydrogen hexachloroplatinate(IV) 1. Speciation in aqueous solution*. Applied Catalysis A: General 232 (2002) 219-235.
- [198] O. Bel'skaya, R. Karymova, D. Kochubei, V. Duplyakin, *Genesis of the active-component precursor in the synthesis of Pt/Al₂O₃ catalysts: II. Synthesis of platinum hydroxo complexes on the alumina surface as precursors of the active component of Pt/Al₂O₃ catalysts*. Kinetics and Katalysis 49 (2008) 729-736.
- [199] H. H. Kung, M. C. Kung, C. K. Costello, *Supported Au catalysts for low temperature CO oxidation*. Journal of Catalysis 216 (2003) 425-432.

- [200] C. Baatz, N. Decker, U. Prüße, *New innovative gold catalysts prepared by an improved incipient wetness method*. Journal of Catalysis 258 (2008) 165-169.
- [201] J. Sonnefeld, *On the influence of background electrolyte concentration on the position of the isoelectric point and the point of zero charge*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 190 (2001) 179-183.
- [202] M. Kosmulski, *pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach*. Journal of Colloid and Interface Science 337 (2009) 439-448.
- [203] F. Moreau, G. C. Bond, A. O. Taylor, *Gold on titania catalysts for the oxidation of carbon monoxide: Control of pH during preparation with various gold contents*. Journal of Catalysis 231 (2005) 105-114.
- [204] W. A. Spieker, J. R. Regalbuto, *A fundamental model of platinum impregnation onto alumina*. Chemical Engineering Science 56 (2001) 3491-3504.
- [205] R. Zanella, S. Giorgio, C. R. Henry, C. Louis, *Alternative methods for the preparation of gold nanoparticles supported on TiO₂*. Journal of Physical Chemistry B 106 (2002) 7634-7642.
- [206] R. Zanella, L. Delannoy, C. Louis, *Mechanism of deposition of gold precursors onto TiO₂ during the preparation by cation adsorption and deposition-precipitation with NaOH and urea*. Applied Catalysis A: General 291 (2005) 62-72.
- [207] W. A. Spieker, J. Liu, X. Hao, J. T. Miller, A. J. Kropf, J. R. Regalbuto, *An EXAFS study of the coordination chemistry of hydrogen hexachloroplatinate(IV) 2. Speciation of complexes adsorbed onto alumina*. Applied Catalysis A: General 243 (2003) 53-66.
- [208] O. Bel'skaya, O. Maevskaya, A. Arbuzov, T. Kireeva, V. Duplyakin, V. Likholobov, *Effect of the concentration of Pt(IV) and Pd(II) chloro complexes on the proportions of their ion-exchanged and coordinatively bound species on the +/- Al₂O₃ surface*. Kinetics and Catalysis 51 (2010) 98-104.
- [209] L. Prati, G. Martra, *New gold catalysts for liquid phase oxidation*. Gold Bulletin 32 (1999) 96-101.
- [210] G. C. Bond, D. T. Thompson, *Catalysis by gold*. Catalysis Reviews - Science and Engineering 41 (1999) 319-388.
- [211] C. Oseman, *Gold/Palladium- und Platin/Palladium- sowie Gold-, Platin- und Palladiumnanopartikel: Synthese und katalytischer Einsatz*. Essen (2002).

- [212] K. Keryou, P. A. Sermon, *Collodial Routes to Pt-Au catalysts*. In: G. Poncelet et al., *Preparation of catalysts VI. Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts*. (1995).
- [213] J. Turkevich, G. Kim, *Palladium - Preparation and catalytic properties of particles of uniform size*. Science 169 (1970) 873-879.
- [214] V. R. Gangwal, J. van der Schaaf, B. F. M. Kuster, J. C. Schouten, *Influence of pH on noble metal catalysed alcohol oxidation: Reaction kinetics and modelling*. Journal of Catalysis 229 (2005) 389-403.
- [215] W. C. Ketchie, M. Murayama, R. J. Davis, *Promotional effect of hydroxyl on the aqueous phase oxidation of carbon monoxide and glycerol over supported Au catalysts*. Topics in Catalysis 44 (2007) 307-317.
- [216] J. Zhu, J. L. Figueiredo, J. L. Faria, *Au/activated-carbon catalysts for selective oxidation of alcohols with molecular oxygen under atmospheric pressure: Role of basicity*. Catalysis Communications 9 (2008) 2395-2397.
- [217] U. Prüße, K. Heidkamp, N. Decker, M. Herrmann, K.-D. Vorlop, *Veredelung nachwachsender Rohstoffe durch Selektivoxidation mit Goldkatalysatoren*. Chemie Ingenieur Technik 82 (2010) 1231-1237.

9. Anhang

9.1. Abkürzungen, Symbole und Einheiten

Abkürzungen und Symbole

a	spezifische Aktivität
a_x	spezifische Aktivität zwischen 0 und X % Umsatz
Al_2O_3	Aluminiumoxid
Au	Gold
$BaSO_4$	Bariumsulfat
BET	Oberflächenbestimmung nach Brunauer, Emmett und Teller
C	Kohlenstoff
c	Konzentration
c_0	Anfangskonzentration
$c_{\text{Sorbitose}}, c_{2\text{-KLG}}$	Konzentration der L-Sorbitose oder der 2-Keto-L-gulonsäure
c_M	Konzentration des Metalls
CeO_2	Cer(IV)-oxid
$Ce(OH)_4$	Cerhydroxid
Cl^-	Chlorid-Ion
CVD	<i>Chemical Vapour Deposition</i>
2,5-DKG	2,5-Diketo-D-gluconsäure
d. A.	diese Arbeit
e	Elektron
EDXS	<i>Energy-dispersive X-ray-spectrometer</i>
engl.	englisch
et al.	et alii (und andere)
Fa.	Firma
FL	frische Lösung
g	Steigung
GC	Gaschromatographie
H^+	Proton
H_2	Wasserstoffgas
HAADF	<i>High-angle Annular Dark Field</i>
$HAuCl_4$	Tetrachlorogoldsäure
HCl	Salzsäure
HfO_2	Hafnium(IV)-oxid
HMTA	Hexamethylentetramin
H_2O	Wasser
H_2O_2	Wasserstoffperoxid
HPLC	<i>High-Performance Liquid Chromatography</i> (Hochleistungsflüssigkeitschromatographie)
HPS	hypervernetztes Polystyrol

H_2PtCl_6	Hexachloroplatinsäure
H_2SO_4	Schwefelsäure
ICP	<i>Inductively Coupled Plasma</i> (induktiv gekoppeltes Plasma)
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IW	<i>Incipient Wetness</i>
κ	elektrische Leitfähigkeit
5-KDG	5-Keto-D-gluconsäure
KH_2PO_4	Kaliumdihydrogenphosphat
2-KLG	2-Keto-L-gulonsäure
La_2O_3	Lanthan(III)-oxid
M	Metall
MnO_2	Mangan(IV)-oxid
N_2	Stickstoffgas
NaBH_4	Natriumborhydrid
NaOH	Natriumhydroxid oder Natronlauge
Nb_2O_5	Niob(V)-oxid
NIMP	Nassimprägnierung
O_2	Sauerstoff
OH-	Hydroxyl-
Pd	Palladium
Pd/C	Palladium auf Kohle
Pt	Platin
Pt/C	Platin auf Kohle
PVP	Polyvinylpyrrolidon
PZC	<i>Point of Zero Charge</i> (Ladungsnullpunkt)
Ref.	Referenz
RI	<i>Refractive Index</i> (Brechungsindex)
S	Selektivität
Sx oder S(X)	Selektivität bei einem bestimmten Umsatz X
s.	siehe
SEA	<i>Strong Electrostatic Adsorption</i>
SL	Stammlösung
SnO_2	Zinn(IV)-oxid
STEM	<i>Scanning Transmission Electron Microscopy</i>
T	Temperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
t_x	Reaktionszeit bis zu einem bestimmten Umsatz X
TiO_2	Titandioxid
UV	ultraviolett
vgl.	vergleiche
vs.	versus
X	Umsatz

X_t oder $X(t)$	Umsatz nach einer bestimmten Reaktionszeit t
Y	Ausbeute
Y_2O_3	Yttrium(III)-oxid
ZnO	Zinkoxid
ZrO_2	Zirkonium(IV)-oxid
$Zr(OH)_4$	Zirkoniumhydroxid

Einheiten

%	Prozent (Massenprozent)
% (V/V)	Volumenprozent
°C	Grad Celsius
cm	Zentimeter
g	Gramm
h	Stunde
l	Liter
mg	Milligramm
min	Minute
ml	Milliliter
μ l	Mikroliter
μ m	Mikrometer
mmol	Millimol
mol	Mol
μ S	Mikrosiemens
nm	Nanometer
$U \cdot \text{min}^{-1}$	Umdrehungen pro Minute

9.2. Verwendete Geräte und Chemikalien

Allgemeine Laborgeräte

Laborwaage: Kern GS

Analysenwaage: Kern ABT 220-5DM

Trockenschrank: Fa. Memmert

Ofen: M 100, Fa. Heraeus Instruments

Röhrenofen: Eurotherm Carbolite Furnace, Fa. Ströhlein Instruments

Katalysatorteststand (Reaktion unter Atmosphärendruck)

Glasreaktoren: Fa. W. O. Schmidt

Magnetrührer: RCT basic, Fa. IKA Labortechnik

Thermostat: Lauda ecoline, Fa. Lauda

Kryostat: Julabo F25, Fa. Julabo

Titratoren: TitroLine alpha und alpha plus, Software TitrSoft 2.6, Fa. Schott

pH-Elektrode: SteamLine SL 80-120, Fa. Schott

Spritzenpumpe: Fa. KD Scientific

Katalysatorteststand (Reaktion unter erhöhtem Druck)

Edelstahldruckreaktor: Eigenbau

Laborrührer: IKA RW 16 basic, Fa. IKA Labortechnik

Thermostat: Ecoline E 100, Fa. Lauda

Titration: Pro-Minent-Dulcometer PHD, Fa. ProMinent

Gegendruckventil: DHV-S-DL, Fa. ProMinent

pH-Elektrode: SteamLine SL 80-120, Fa. Schott

Waage: Kern PLS-4000-2, Fa. Kern & Sohn

Präzisionsthermometer: GMH 3710, Fa. Greisinger electronic

Thermoelement (Pt100 Vierdraht Temperaturfühler: Fa. Greisinger electronic)

Druckmesser: GMH 3110, Fa. Greisinger electronic

Drucksensor: GMSD, Fa. Greisinger electronic

HPLC

Analytische Säule: Aminex HPX-87H (300 mm x 7,8 mm), Fa. Bio-Rad, und Nucleosil-5 NH₂ (250 mm x 4,6 mm), Fa. Macherey-Nagel

Säulenofen: Jetstream 2, Fa. Techlab

Pumpe: LC-10AT, Fa. Shimadzu

Autosampler: SIL-10A, Fa. Shimadzu

RI-Detektor: RID-5A, Fa. Shimadzu

UV-Detektor: S3310, Fa. Sykam

Systemsteuerung: CBM-10A, Fa. Shimadzu

Software: CLASS-LC 10, Fa. Shimadzu

ICP-Spektrometrie

ICP-Spektrometer: GBC Integra XM, Fa. GBC, und iCAP 6000 Series, Fa. Thermo Scientific

TEM-Analysen

Transmissionselektronenmikroskop: JEM-ARM200F, Fa. JEOL

Verwendete Chemikalien

Acetonitril (Rotisol, HPLC Gradient Grade), Fa. Roth

Aktivkohle: Norit Sx1G und Norit PN2, Fa. Norit

Aluminiumoxid: Puralox KR-90 und Puralox SCFa-90, Fa. Sasol

Böhm-Aluminiumoxid: Pural SB, Pural 200, Dispal 23N4-80, Disperal, Disperal P2, Disperal HP 14, Fa. Sasol

Ameisensäure, Fa. Roth

Bariumsulfat, Fa. VWR International

Cer(IV)-oxid, Fa. Chempur

Cerhydroxid, Fa. Chempur

D-Glucose Monohydrat, Fa. Roth
Gase: Formiergas, Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Fa. Linde
Glykolsäure, Fa. Fluka
Gold-Standardlösung (CertiPUR, 1000 mg·l⁻¹ Au), Fa. Merck
Hafnium(IV)-oxid, Fa. Chempur
Hexachloroplatinsäure (40 % Pt), Fa. Chempur
Hypervernetztes Polystyrol HPS MN-270, Fa. Purolite
Kaliumdihydrogenphosphat, Fa. VWR International
5-Keto-D-gluconsäure Kaliumsalz Hydrat, Fa. Sigma-Aldrich
2-Keto-L-gulonsäure, Fa. DSM
L-Sorbose, Fa. Sigma-Aldrich
Lanthan(III)-oxid, Fa. Chempur
Mangan(IV)-oxid, Fa. Sigma-Aldrich
Natriumborhydrid (96 %), Fa. Fluka
Natriumcitrat Dihydrat, Fa. Merck
Natriumhydroxid, Fa. Roth
Niob(V)-oxid, Fa. Fluka
Oxalsäure Dihydrat, Fa. Merck
Platin-Standardlösung (CertiPUR, 1000 mg·l⁻¹ Pt), Fa. Merck
5 % Pt-Al₂O₃-Katalysator 5 % Pt AP RD Code 286064, Fa. BASF (früher Escat 24, Katalysatorcode 7004, Fa. Engelhard)
Pufferlösungen: pH 4 und pH 7, Fa. Roth
Salpetersäure (Suprapur, 65 %), Fa. Merck
Salzsäure (37 %), Fa. Roth
Schwefelsäure (Fixanal, 0,5 mol), Fa. Fluka
Tetrachlorogoldsäure (50 % Au), Fa. Chempur
Tetrahydrofuran (Rotisolv, HPLC Grade), Fa. Roth
Titandioxid: P25, Fa. Degussa; Anatas, Fa. Sachtleben; Rutil, Fa. Otavia Minerals
Wasserstoffperoxid (30 %), Fa. Riedel-de Haën
Yttrium(III)-oxid, Fa. Chempur
Zinkoxid, Fa. Fluka
Zinn(IV)-oxid, Fa. Sigma-Aldrich
Zirkonium(IV)-oxid, Fa. Chempur und Fa. Riedel-de Haën
Zirkoniumhydroxid, Fa. Sigma-Aldrich

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. K.-D. Vorlop für die Überlassung des Themas und die vielen Ideen und Anregungen, die bei der Durchführung dieser Arbeit sehr hilfreich waren.

Herrn Prof. Dr. S. Lang möchte ich für die Übernahme des Korreferats danken.

Ich danke Herrn Dr. U. Prüße für die ausgezeichnete fachliche Unterstützung und seine große Diskussionsbereitschaft.

Der Firma DSM danke ich für das entgegengebrachte Vertrauen und für die Finanzierung des Projektes. Ich möchte mich insbesondere bei den Unternehmensmitarbeitern Herrn Dr. R. Karge, Herrn Dr. W. Bonrath, Herrn S. Crump und Herrn Dr. J. Medlock für die angenehme Zusammenarbeit und die vielen hilfreichen Hinweise und Informationen bedanken.

Mein großer Dank richtet sich an Frau Dipl.-Chem. A. Kulik und Frau Dipl.-Chem. L. Teevs für ihren bedeutenden Beitrag zu dieser Arbeit.

Allen Kollegen im Institut für Agrartechnologie und Biosystemtechnik des vTI möchte ich herzlich für ihre Hilfsbereitschaft und die gute Zusammenarbeit danken.

Dem Leibniz-Institut für Katalyse (LIKAT) danke ich für die TEM-Analysen.

Schließlich danke ich ganz besonders meinem Mann Marc und meiner Freundin Anna für ihre große Unterstützung und ihr Verständnis.